TOME XI. N° 2. FÉVRIER 1950.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

THÉORIE DU TRAÎNAGE MAGNÉTIQUE DES SUBSTANCES MASSIVES DANS LE DOMAINE DE RAYLEIGH

Par M. LOUIS NÉEL.
Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.

Sommaire. — Ce travail est consacré à l'étude théorique des lois du traînage magnétique des substances massives dans des champs magnétiques faibles vis-à-vis du champ coercitif, c'est-à-dire dans le domaine de Rayleigh. On suppose que les fluctuations thermiques permettent aux parois de séparation entre les domaines élémentaires de franchir un obstacle, normalement caractérisé par un champ critique H, sous l'action d'un champ appliqué h, inférieur à H.

Dans une première Partie, en prenant comme point de départ une expression très générale de la probabilité de passage des obstacles en fonction de $H - h$, on montre que l'effet des fluctuations au bout d'un intervalle de temps t est en gros équivalent à celui d'un champ magnétique alternatif décroissant fictif, d'amplitude initiale égale à $S\,(0{,}577 + C + \log t)$, où S et C sont des constantes dépendant de la nature de la substance, sensiblement indépendantes du champ magnétique et du temps. On en déduit l'expression de la loi de première aimantation, de l'aimantation rémanente, etc., en fonction de h et de t, ainsi que l'action d'un revenu à la température T. On en déduit aussi la susceptibilité réversible et les pertes dans un champ alternatif faible et l'on montre l'existence d'un angle de perte δ, indépendant en première approximation du champ et de la fréquence, dont la valeur est proportionnelle à S; on trouve une relation entre δ et la variation avec la fréquence de la susceptibilité réversible.

Dans une deuxième Partie, on attribue les fluctuations thermiques aux fluctuations du champ magnétique de dispersion créé par les fluctuations de direction de l'aimantation spontanée : on trouve que le carré moyen du champ de fluctuation est égal à $\frac{4\pi k T}{v}$ où v est le volume moyen affecté par les discontinuités d'aimantation. On évalue également l'ordre de grandeur du temps de disparition d'une distribution donnée du champ de dispersion et l'on calcule finalement la probabilité de passage d'une paroi au-dessus d'un obstacle, en fonction de $H - h$, ainsi que les valeurs de S et de Q. Pour les aimants du type Al-Ni-Co, on trouve que S est voisin de 2 Oe et Q voisin de 20.

Introduction. — 1. L'idée d'attribuer aux fluctuations thermiques l'origine du traînage magnétique est ancienne : on la trouve notamment énoncée dans un très intéressant travail de Preisach [1]. Dans un Mémoire récent [2], nous avons abordé l'étude quantitative de cette question pour un ferromagnétique constitué de grains très fins et indépendants. Cependant, un tel modèle, quoique bien adapté à l'étude des terres cuites et des laves, ne convient pas dans le cas des ferromagnétiques ordinaires, fer et aciers par exemple, dans lesquels une bonne part de l'aimantation provient des déplacements de paroi : en particulier, il ne permet pas de retrouver les lois si caractéristiques de Lord Rayleigh relatives aux champs faibles. Il convient donc de reprendre cette question sur un modèle mieux adapté.

Nous nous proposons ainsi d'édifier une théorie générale du *traînage dû aux fluctuations*. Naturellement, ce traînage peut coexister avec des traînages d'origine différente, par exemple avec le traînage dû à la très facile diffusion des atomes de carbone et d'azote dans le réseau cristallin du fer α et auquel Snoëk a consacré de belles études théoriques et expérimentales [3] : ce *traînage de diffusion* se manifeste surtout dans des fers très purs, traités d'une manière convenable.

La théorie de l'hystérésis ferromagnétique, basée

sur l'analyse du déplacement des parois de séparation entre les domaines élémentaires, montre [4] que le franchissement d'un obstacle donné exige l'application d'un champ magnétique h, au moins égal à un certain champ critique H, caractérisant l'obstacle en question. Cependant, il est raisonnable d'imaginer que les fluctuations thermiques aident la paroi à passer au-dessus de l'obstacle, lorsque h est un peu inférieur à H, bien que cela soit impossible classiquement. Nous définirons cet effet par la probabilité $\frac{dt}{\tau}$ de voir une paroi, arrêtée devant un obstacle à l'instant t, franchir cet obstacle dans l'intervalle de temps compris entre t et $t + dt$. La constante de temps τ est évidemment d'autant plus grande que $H - h$ est plus grand et d'autant plus petite que la température est plus élevée.

Nous poserons d'une manière générale

$$H - h = F(\tau, T), \tag{1}$$

où F est une fonction croissante de τ et de la température T.

En développant en série F au voisinage d'une valeur quelconque t de τ, on peut écrire

$$H - h = S(Q + \log\tau), \tag{2}$$

où S et Q sont des fonctions de t, et éventuellement de la température, définies par les relations

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial \log\tau}\right)_{\tau=t}, \qquad Q = \left(\frac{F}{S} - \log\tau\right)_{\tau=t}. \tag{3}$$

Nous supposerons que S et Q sont des fonctions *lentement* variables de $\log t$.

Dans la première Partie de ce Mémoire, nous développerons une théorie formelle et générale de l'influence du temps sur les phénomènes d'aimantation, basée sur l'application de la formule (2), spécialement applicable au domaine des champs faibles vis-à-vis du champ coercitif : ce sera en somme une généralisation des lois de Rayleigh.

Dans la deuxième Partie de ce Mémoire, nous étudierons un mécanisme susceptible de conduire à une relation du type (1) et nous calculerons, pour des aimants du type Fe-Ni-Al-Co, l'ordre de grandeur des constantes S et Q.

I. — Influence du temps sur l'aimantation dans le domaine de Rayleigh.

2. L'interprétation des lois classiques de Rayleigh. — Pour préciser le rôle du temps dans l'aimantation, il importe au préalable de disposer d'une théorie générale de l'hystérésis, donnant déjà satisfaction lorsqu'on néglige ce facteur supplémentaire. Une telle théorie n'existe que dans le domaine de Rayleigh, c'est-à-dire lorsqu'il s'agit d'aimantations et de champs magnétiques respectivement petits devant l'aimantation à saturation et devant le champ coercitif. Les lois correspondantes particulièrement simples et générales, ont été énoncées par Lord Rayleigh et interprétées par L. Néel [5], au moyen d'une théorie de déplacements de parois.

Rappelons brièvement le principe de cette interprétation en considérant d'abord une paroi P, en moyenne plane, séparant deux domaines élémentaires aimantés antiparallèlement. Repérons la position de la paroi par son abscisse x, sur un axe Ox, normal au plan moyen de paroi. Par suite de l'influence des différents accidents qui perturbent le réseau cristallin, tensions internes, inclusions, etc., l'énergie W du système, en l'absence de champ extérieur, est une fonction aléatoire de x qu'il est possible de schématiser par une ligne brisée A_n, A_{n+1}, A_{n+2}, ..., dont chaque côté correspond à une longueur bien déterminée de l'axe des x. On suppose les pentes des côtés réparties au hasard, sans aucune corrélation entre les pentes de deux côtés consécutifs. On montre alors qu'en moyenne, *dans les champs faibles vis-à-vis du champ coercitif* et pour un grand nombre de parois de même nature, tout se passe, du point de vue de l'aimantation, comme si l'on avait affaire à un ensemble E de grains ferromagnétiques fictifs, indépendants, caractérisés par deux champs critiques a et b, relatifs, le premier aux valeurs croissantes du champ magnétique, le second aux valeurs décroissantes. A chaque grain, on fait correspondre dans un plan T un point M de coordonnées rectangulaires a et b. L'ensemble E est défini par le moment magnétique à saturation résultant $\frac{1}{2}\beta\, ds$ des grains situés dans l'élément de surface ds [1]; β est en principe une fonction de a et de b. Le domaine de Rayleigh correspond à la région du plan T, centrée autour de l'origine O, à l'intérieur de laquelle la *densité* β *peut être considérée comme constante*.

La théorie attribue à ces grains fictifs des cycles d'aimantation d'aspects très différents suivant le signe de la différence $a - b$:

1° $a > b$. — Il s'agit alors de cycles d'hystérésis rectangulaires dissymétriques (*fig.* 1 A) dont les discontinuités inférieure et supérieure correspondent respectivement à $h = b$ et $h = a$.

2° $a < b$. — Il n'y a pas d'hystérésis : l'aimantation varie d'une manière réversible avec le champ H comme l'indique la ligne brisée de la figure 1 B.

Les grains de la deuxième catégorie correspondent aux points du plan T situés au-dessus de la première bissectrice B'B (*fig.* 2) et mettent en jeu des phéno-

(1) Le retournement des moments magnétiques des grains contenus dans l'élément ds produit alors une variation totale du moment égale à $\beta\, ds$.

mènes réversibles qui ne dépendent pas du temps, du moins à l'approximation à laquelle nous nous limitons ici : leur existence se traduit simplement,

Fig. 1. — Cycles fictifs équivalents à des déplacements irréversibles de paroi.

dans l'expression de l'aimantation, par un terme réversible qui, dans le domaine de Rayleigh, est proportionnel au champ appliqué h. Nous ne dirons rien de plus sur ces grains.

Fig. 2. — Le demi-plan T et le quadrant Q, limité par les frontières AC et AD.

Les grains de la première catégorie, qui donnent naissance aux phénomènes irréversibles, sont situés au-dessous de la première bissectrice BB'.

3. **Aimantation dans un champ** h. — L'état d'aimantation de l'ensemble E dans un champ h s'obtient en traçant, dans le demi-plan T qui nous intéresse (*fig.* 2), les deux demi-droites AC et AD d'équations $b = h$ et $a = h$. Ces deux droites limitent un quadrant DAC dont la signification est fondamentale : à l'extérieur de ce quadrant, l'aimantation des grains correspondants prend une valeur bien définie qui ne dépend que de la valeur actuelle du champ, à savoir négative dans la région triangulaire BAC, positive dans la région B'AD. Au contraire, à l'intérieur du quadrant DAC, la direction de l'aimantation des grains ne dépend pas de la valeur actuelle du champ, mais des états antérieurs, ou, d'une façon plus imagée, de l'*histoire magnétique* du corps.

Donnons par exemple au champ magnétique une valeur $h + dh$, voisine de h. Le quadrant DAC se déplace et vient en D'A'C' (*fig.* 3); désignons par I

Fig. 3.— Les quadrants Q et Q', représentés en DAC et D'A'C' relatifs aux valeurs h et $h + dh$ du champ. Quand le champ croît de h à $h + dh$, les seuls grains dont le moment varie sont situés dans la région hachurée DAA'ID'.

le point d'intersection de A'D' avec AC. Les seuls grains dont l'aimantation change dans cette opération sont situés dans la bande DAA'ID' : ils s'aimantent tous positivement, tandis que les grains situés dans la bande CIA'C' conservent l'aimantation négative qu'ils possédaient déjà au moment où le champ avait la valeur h. Cet exemple montre la manière de déterminer de proche en proche l'état magnétique final du système connaissant son état initial.

Pour définir l'état magnétique initial de l'ensemble E et s'affranchir de son *histoire magnétique*, on peut par exemple appliquer un champ magnétique très intense et rétablir ensuite un champ nul : on obtient alors l'aimantation rémanente après saturation et l'état magnétique des grains est représenté par la figure 4 α. On peut aussi désaimanter E au moyen d'un champ magnétique alternatif lentement décroissant : la seconde bissectrice OB'' (*fig.* 4 β) partage alors le demi-plan T en deux régions, une région supérieure aimantée négativement et une région inférieure aimantée positivement. L'aimantation résultante de E est nulle. Cet état présente sur le précédent l'avantage d'être l'état thermodynamiquement le plus stable : nous l'appellerons désormais simplement l'état *désaimanté*.

A titre d'exemple, la figure 5 α indique l'état magnétique des grains après application d'un champ h sur l'ensemble E désaimanté. Abstraction faite des termes réversibles, l'aimantation $\mathcal{J}$ de E est due aux

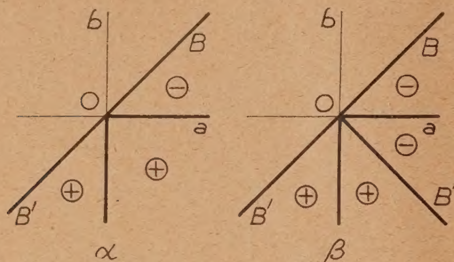


Fig. 4. — En α, état des grains G après saturation dans un champ positif; en β, état des mêmes grains après application d'un champ alternatif lentement décroissant jusqu'à zéro.

grains du triangle OCD, donc proportionnelle au carré du champ. On a

$$\mathcal{J} = \beta h^2. \tag{4}$$

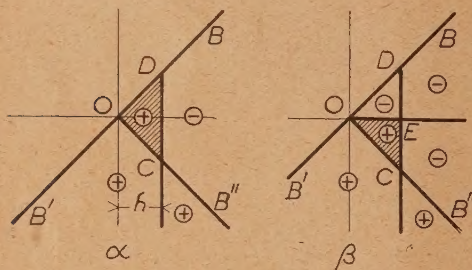


Fig. 5. — Lorsqu'on applique un champ h à l'ensemble E, préalablement désaimanté, l'état des grains est représenté en α; en ramenant alors la valeur du champ appliqué à zéro, l'état des grains est représenté en β.

La figure 5 β indique l'état magnétique des grains après suppression de h. L'aimantation rémanente $\mathcal{J}_r$ est donnée par

$$\mathcal{J}_r = \frac{1}{2}\beta h^2. \tag{5}$$

4. Le rôle du temps, dans le cas d'un champ magnétique invariable. — Conformément à ce que nous avons dit dans l'Introduction, nous supposons possible, en l'absence de fluctuations thermiques, de retourner l'aimantation initialement négative d'un grain en lui appliquant un champ h inférieur au champ critique a, ce retournement étant régi par une constante de temps τ donnée par

$$a - h = S(Q + \log\tau), \tag{6}$$

où S et Q sont relatifs à des valeurs de $\log t$ voisines de $\log\tau$ et ne dépendent pas de a et de b.

Aimantation du sous-ensemble E_b. — Considérons maintenant un sous-ensemble E_b, composé des grains de E dont le champ critique inférieur est compris entre b et $b + \delta b$: les valeurs possibles de a sont ainsi échelonnées entre b et $+\infty$. Aimantons initialement négativement tous les grains de E_b et appliquons un champ h constant, plus grand que b. En l'absence de fluctuations, la variation $\delta\mathcal{J}$ de l'aimantation de E_b provient des grains dont la valeur de a est inférieure à h. Elle s'écrit

$$\delta\mathcal{J} = (h - b)\,\delta b. \tag{7}$$

Les fluctuations thermiques permettent au moment magnétique de certains grains, pour lesquels la valeur de a est supérieure à h, de se retourner dans le sens positif, à condition toutefois que la position occupée après retournement soit thermodynamiquement plus stable que la position initiale : il faut pour cela que $\frac{a+b}{2}$ soit inférieur à h, soit

$$a < 2h - b. \tag{8}$$

Nous supposerons qu'à l'échelle des durées expérimentales accessibles, la valeur de τ déduite de (6) est très petite pour $a = h$ et très grande pour $a = 2h - b$, et que h n'est pas trop voisin de b.

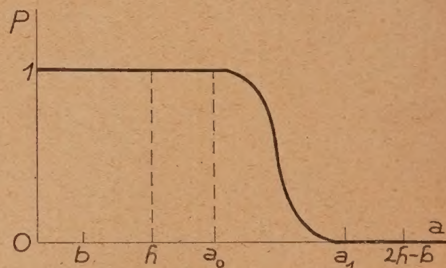


Fig. 6. — Proportion P des grains retournés, au temps t, en fonction du champ critique supérieur a.

Pour une valeur τ du temps de relaxation, la proportion P des grains retournés au bout d'un temps donné t est égale à $1 - e^{-\frac{t}{\tau}}$; c'est une fonction de a représentée par la courbe de la figure 6 : a_0 et a_1 sont les valeurs de a correspondant à des valeurs de la constante de temps τ notablement plus petite, ou plus grande, que t. Il en résulte que P est pratiquement égal à 1 pour $a = a_0$ et à 0 pour $a = a_1$. La variation $\delta\mathcal{J}$ de l'aimantation des grains de E_b, provoquée au bout du temps t par l'application du champ h, peut donc s'écrire

$$\delta\mathcal{J} = \beta\,\delta b(a_0 - b) + \beta\,\delta b\,R, \tag{9}$$

où l'on pose

$$R = \int_{a_0}^{a_1} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) d\alpha. \qquad (10)$$

Par le changement de variable $x = \frac{t}{\tau}$, R se transforme en une exponentielle intégrale

$$R = S \int_0^{x_0} (1 - e^{-x}) \frac{dx}{x} = S(C + \log x_0), \qquad (11)$$

où C est la constante d'Euler, égale à 0,577, et où

$$x_0 = t \exp\left(Q + \frac{h - a_0}{S}\right). \qquad (12)$$

En reportant ces valeurs dans l'expression (9), la variation cherchée d'aimantation s'écrit

$$\delta \mathcal{J} = \beta\, \delta b [h - b + S(Q + C + \log t)]. \qquad (13)$$

L'effet des fluctuations thermiques est donc équivalent à l'effet que produirait un champ magnétique fictif supplémentaire, égal à $S(Q + C + \log t)$, ajouté au champ appliqué h.

Ce champ supplémentaire thermique, que nous désignerons par la notation $G(t, H)$, est une fonction du temps t et de la température T étroitement reliée à la fonction $F(t, T)$ définie dans l'introduction; on trouve aisément

$$G(t, T) = S(Q + C + \log t) = F + C \frac{\partial F}{\partial \log t}. \qquad (14)$$

Remarques. — 1° Ce résultat resterait valable si β dépendait de a et de b, pourvu que les variations en soient faibles dans l'intervalle $a_0 a_1$.

2° Dans les applications qui font l'objet de la seconde Partie de ce Mémoire le second terme du dernier membre de la relation (14) est négligeable (quelques unités pour cent) devant le premier terme; $G(t, T)$ est donc pratiquement égal à $F(t, T)$.

3° La valeur de $G(t, T)$ ne dépend pas de la valeur b du champ critique inférieur caractérisant le sous-ensemble choisi. En outre, on peut reprendre des raisonnements analogues aux précédents pour un sous-ensemble E_a de grains dont les champs critiques supérieurs seraient compris entre a et $a + \delta a$ et aimantés initialement dans le sens positif. En soumettant E_a à un champ h, on montre alors que les grains dont le moment s'oriente négativement sont ceux qui correspondent à des valeurs de b supérieures à $h - G(t, T)$.

Aimantation de l'ensemble E. — Finalement, étant donné à l'instant $t = 0$ un état magnétique quelconque de l'ensemble E, appliquons un champ h d'intensité désormais invariable : l'état de E au temps t s'obtient en traçant, dans le demi-plan T, un quadrant $Q(h, t, T)$ limité par les deux demi-droites A′D′ et A′C′ d'équation

$$\left.\begin{aligned} a &= h + G(t, T), \\ b &= h - G(t, T); \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

a et b représentent aussi les coordonnées du sommet A′ du quadrant Q (*fig.* 7).

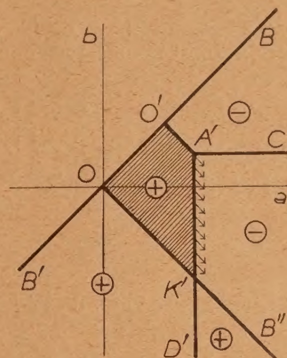


Fig. 7. — État des grains de l'ensemble E, préalablement désaimanté, après application d'un champ h pendant une durée t (à comparer avec la figure 5 α, dans laquelle le temps n'a pas été pris en considération). Le quadrant $Q(h, t, T)$ est représenté en D′A′C′.

A l'intérieur du quadrant Q, les grains conservent leur état initial, à aimantation négative ou positive. A l'extérieur du quadrant Q, les grains prennent leur état d'équilibre dans le champ h : ceux pour lesquels $\frac{a + b}{2}$ est supérieur à h s'aimantent négativement, les autres s'aimantent positivement. La frontière entre ces deux régions est constituée par le segment O′A′ parallèle à la seconde bissectrice OB″.

En principe, la même méthode permet de déterminer l'état magnétique de E, après application d'un champ h_1 de $t = 0$ à $t = t_1$, d'un champ h_2 de $t = t_1$ à $t = t_2$, etc. Il suffit de considérer les quadrants successifs $Q(h_1, t_1 - 0, T)$, $Q(h_2, t_2 - t_1, T)$, etc., et de déterminer de proche en proche les états magnétiques successifs.

Cependant, la méthode tombe en défaut lorsque h_1 et h_2 sont trop voisins l'un de l'autre, comme nous allons le montrer. Nous calculerons rigoureusement $G(t, T)$ dans le cas où h varie en fonction du temps. Pour simplifier, nous nous limiterons au cas où S et Q sont constants.

5. **Le rôle du temps t dans le cas d'un champ magnétique dépendant de t.** — Les grains du sous-ensemble E_b étant initialement tous aimantés négativement, la probabilité P de trouver à un grain une aimantation positive, pour une valeur

donnée de a, satisfait à l'équation différentielle

$$\mathrm{d}P = \frac{1-P}{\tau}\,\mathrm{d}t, \tag{16}$$

qui s'intègre en donnant

$$P = 1 - \exp\left\{-\int_0^t \frac{\mathrm{d}t}{\tau}\right\}. \tag{17}$$

La variation d'aimantation $\delta\mathcal{J}$ de E_b est toujours donnée par la relation (9), mais avec une valeur de R qui devient

$$R = \int_{a_0}^{a_1}\left[1 - \exp\left\{-\int_0^t \frac{\mathrm{d}t}{\tau}\right\}\right]\mathrm{d}a. \tag{18}$$

Effectuons le changement de variable

$$x = \int_0^t \frac{\mathrm{d}t}{\tau}. \tag{19}$$

A temps t constant, on déduit de l'équation (6)

$$\mathrm{d}a = S\frac{\mathrm{d}\tau}{\tau} = -S\tau\,\mathrm{d}\left(\frac{1}{\tau}\right), \tag{20}$$

d'où

$$\mathrm{d}x = -\frac{x}{S}\,\mathrm{d}a \tag{21}$$

et

$$R = S\int_0^{x_0}(1-\mathrm{e}^{-x})\frac{\mathrm{d}x}{x} = S(C + \log x_0), \tag{22}$$

avec

$$x_0 = \mathrm{e}^{\left(Q-\frac{a_0}{S}\right)}\int_0^t \mathrm{e}^{\frac{h}{S}}\,\mathrm{d}t. \tag{23}$$

Tous calculs faits, la variation d'aimantation de E_b s'écrit

$$\delta\mathcal{J} = \beta\,\delta b(h_e - b), \tag{24}$$

où

$$h_e = S\left[Q + C + \log\int_0^t \mathrm{e}^{\frac{h}{S}}\,\mathrm{d}t\right]. \tag{25}$$

Tout se passe comme si, négligeant les fluctuations, on appliquait simplement au sous-ensemble un champ h_e.

Appliquons ces résultats à une expérience en deux phases : la première de durée t avec un champ constant h, la seconde de durée t' avec un champ h' également constant. On obtient ainsi

$$h_e = S(Q + C) + S\log\left\{t\,\mathrm{e}^{\frac{h}{S}} + t'\,\mathrm{e}^{\frac{h'}{S}}\right\}. \tag{26}$$

Cette formule montre que le résultat de l'expérience est indépendant de l'ordre de succession des phases; elle montre aussi que lorsque la différence $h - h'$ est en valeur absolue au moins égale à $4\,S$ ou $5\,S$, le résultat de l'expérience est pratiquement déterminé par l'action du champ le plus intense, h par exemple : tout se passe comme si le champ le plus faible h' n'avait pas agi. L'équation (26) se réduit alors à

$$h_e = h + S(Q + C + \log t), \tag{27}$$

en accord avec les équations (13) et (24).

On montrerait de la même façon qu'en soumettant E_b à des champs magnétiques, de même intensité h, pendant des intervalles de temps de durée t et t', séparés par une phase de durée quelconque au cours de laquelle le champ conserve une valeur h'', inférieure à h d'une quantité au moins égale à $4\,S$ ou $5\,S$, on obtient le même résultat qu'avec une seule expérience de durée $t + t'$, sous le champ h.

Tous ces résultats doivent s'étendre sans grandes modifications au cas plus général où S et Q sont des fonctions lentement variables de $\log t$.

Ces résultats mettent tout particulièrement en évidence le fait que les frontières des quadrants $Q\,(h, t, T)$ ne résultent que d'une équivalence mathématique : physiquement ces frontières constituent simplement le centre d'une région de transition, dont l'épaisseur est de l'ordre de $4\,S$ à $5\,S$, à l'intérieur de laquelle la valeur probable du moment magnétique d'un grain varie graduellement. Il en résulte que la méthode décrite à la fin du paragraphe 4 ne peut donner des résultats corrects que dans les cas où les frontières des quadrants successifs ne tombent pas dans des régions où les frontières des quadrants antérieurs auraient produit des variations rapides, en fonction de a et b, de l'aimantation probable des grains. Ces restrictions ne visent pas les croisements de frontière à angle droit dont les effets, qui sont du second ordre, sont généralement négligeables.

6. **Applications de la théorie à quelques cas concrets.** — Choisissons toujours comme état initial l'état obtenu après désaimantation dans un champ alternatif lentement décroissant jusqu'à zéro et supposons la température T_0 constante.

Courbe de première aimantation. — Appliquons, à l'instant $t = 0$ un champ h. Représentons en C′A′D′ (*fig.* 7) le quadrant $Q\,(h, t, T_0)$. Les grains dont l'aimantation s'est retournée à l'instant t sont les grains situés à l'intérieur du trapèze OK′A′O′, où K′ désigne l'intersection de A′D′ avec la seconde bissectrice OB″. La surface de ce trapèze est égale à $h^2 + 2\,h\,G\,(t,\ T_0)$ et l'aimantation, abstraction faite de termes réversibles proportionnels au champ, s'écrit

$$\mathcal{J} = \beta[h^2 + 2hG(t, T_0)]. \tag{28}$$

L'aimantation est une fonction croissante du temps, liée au retournement du moment magnétique des grains situés au voisinage de la frontière A′K′. En explicitant la valeur de G, d'après la relation (14), on obtient

$$\mathcal{J} = \beta h^2 + 2\beta S(Q + C + \log t)h. \tag{28 bis}$$

Aimantation rémanente. — Appliquons un champ h à l'instant $t = 0$; supprimons ce champ à l'instant t et observons l'aimantation à l'instant $t + t'$. Représentons en CAD et en C'A'D' les quadrants $Q(0, t', T_0)$ et $Q(h, t, T_0)$, et désignons par K et K' les intersections de A'D' avec AC et avec la seconde bissectrice OB'' (*fig.* 8). Les grains dont les moments

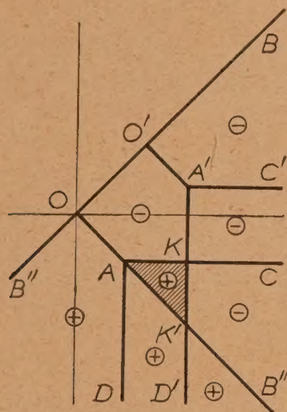


Fig. 8. — État des grains de l'ensemble E, préalablement désaimanté, après action d'un champ h pendant une durée t, puis suppression du champ pendant une durée t' (à comparer avec la figure 5 β dans laquelle le temps n'a pas été pris en considération). Les quadrants $Q(T, t', T)$ et $Q(h, t, T)$ sont respectivement représentés en DAC et D'A'C'.

restent retournés après ces opérations sont ceux qui sont situés à l'intérieur du triangle AKK' de côté égal à $h + G(t, T_0) - G(t', T_0)$. L'aimantation rémanente s'écrit donc

$$\mathfrak{I}_r = \frac{\beta}{2}[h + G(t, T_0) - G(t', T_0)]^2. \tag{29}$$

Naturellement, cette formule cesse d'être utilisable lorsque A est venu en K', c'est-à-dire lorsque $\mathfrak{I}_r$ s'est annulé.

Effet sur l'aimantation rémanente d'un revenu à la température T_1. — Appliquons un champ h à la température T_0 pendant une durée t, puis chauffons le corps dans un champ nul à la température T_1, supérieure à T_0, pendant une durée t'. Enfin ramenons le corps à T_0 et observons l'aimantation au bout d'un temps t''. Des raisonnements analogues aux précédents montrent que l'aimantation rémanente $\mathfrak{I}'_r$ qui subsiste après ces traitements vaut

$$\mathfrak{I}'_r = \frac{\beta}{2}[(h + G(t, T_0) - G(t', T_1)]^2, \tag{30}$$

aussi longtemps que $G(t'', T_0)$ reste inférieur à $G(t', T_1)$.

Traînage magnétique. — Les formules (28) et (29) montrent que l'aimantation est une fonction du temps, c'est-à-dire présente du *traînage magnétique.* Si S et Q [*cf.* équation (2)] sont des constantes et si h est grand devant G, l'aimantation varie linéairement en fonction de $\log t$. La formule (30) montre que l'aimantation rémanente diminue à la suite d'un revenu et devient indépendante de l'époque t'' de l'observation : le traînage magnétique a disparu, il y a eu *stabilisation.* On montrerait de la même façon qu'il est possible de stabiliser l'aimantation rémanente par l'action d'un faible champ alternatif $h \sin \omega t$ décroissant lentement jusqu'à zéro depuis la valeur initiale h_0. L'aimantation rémanente $\mathfrak{I}''_r$ qui subsiste après ce traitement est donnée par la formule

$$\mathfrak{I}''_r = \frac{\beta}{2}[h - h_0 + G(t, T_0) - G(\tau, T_0)]^2 \tag{31}$$

et ne dépend pas de l'époque de l'observation; dans cette formule, τ est un temps qui est de l'ordre de $\frac{1}{\omega}$.

7. Propriétés de l'ensemble E dans un champ alternatif très faible. — Faisons agir sur E un champ alternatif

$$h = h_0 \sin \omega t, \tag{32}$$

où h_0 est petit devant S. Étant donné un grain dont les champs critiques sont a et b, nous admettrons que les probabilités de trouver son aimantation dirigée dans le sens positif et dans le sens négatif sont respectivement égales à $x_a + x$ et $x_b - x$, où x_a et x_b sont deux constantes telles que

$$x_a + x_b = 1 \tag{33}$$

et x une fonction sinusoïdale du temps t. Pendant l'intervalle de temps dt, x augmente de dx et satisfait à l'équation différentielle

$$dx = (x_b - x)\frac{dt}{\tau_a(h)} - (x_a + x)\frac{dt}{\tau_b(h)}, \tag{34}$$

où $\tau_a(h)$ et $\tau_b(h)$ sont les probabilités de passage de la position négative à la position positive et inversement, données par les formules approchées suivantes, déduites de l'équation fondamentale (2) :

$$\left.\begin{aligned} S[Q + \log \tau_a(h)] &= a - h, \\ S[Q + \log \tau_b(h)] &= h - b; \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

S et Q sont des fonctions lentement variables de ω obtenues en remplaçant t par $\frac{1}{\omega}$, dans les relations (3). Dans un champ nul, on obtient un équilibre défini par

$$\frac{x_b}{\tau_a(0)} = \frac{x_a}{\tau_b(0)} \tag{36}$$

et compte tenu de la relation (33), il vient

$$x_b = \frac{e^{\frac{a}{S}}}{e^{\frac{a}{S}} + e^{-\frac{b}{S}}}, \qquad x_a = \frac{e^{-\frac{b}{S}}}{e^{\frac{a}{S}} + e^{-\frac{b}{S}}}. \tag{37}$$

Remplaçons maintenant $\tau_a(h)$, $\tau_b(h)$, x_a et x_b par leur valeur, dans l'équation différentielle (34), et effectuons le changement de variable.

$$\left.\begin{aligned} a &= z + u, \\ b &= z - u. \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

Développons alors en série $\exp\left(\frac{h}{S}\right)$ et $\exp\left(-\frac{h}{S}\right)$ en fonction de $\frac{h}{S}$, en nous limitant aux termes du premier degré en h. On obtient alors, en négligeant les termes du second ordre en xh, l'équation

$$\frac{dx}{dt} + 2x\, e^{Q-\frac{u}{S}} \cosh\frac{z}{S} = \frac{h\, e^{Q-\frac{u}{S}}}{S\cosh\frac{z}{S}}, \tag{39}$$

dont la solution permanente s'écrit

$$x = \frac{2\, e^{2Q-\frac{2u}{S}}}{\omega^2 + 4\, e^{2Q-\frac{2u}{S}} \cosh^2\frac{z}{S}} \frac{h_0 \sin\omega t}{S} - \frac{e^{Q-\frac{u}{S}}}{\omega^2 + 4\, e^{2Q-\frac{2u}{S}} \cosh^2\frac{z}{S}} \frac{\omega h_0 \cos\omega t}{S\cosh\frac{z}{S}}, \tag{40}$$

D'autre part, le moment magnétique à saturation des grains contenus dans l'élément $da\, db$ est égal à $\frac{\beta}{2}\, da\, db$. Mais, $da\, db = 2\, du\, dz$; il en résulte que le moment résultant dM des grains correspondant à l'élément $du\, dz$ est une fonction du temps donnée par

$$dM = 2\beta x\, du\, dz. \tag{41}$$

8. **Puissance perdue par traînage.** — La puissance d^2W perdue par traînage, par les grains de l'élément $du\, dz$, s'écrit par définition

$$d^2W = 2\beta\, du\, dz \int_{t=0}^{t=1} x\, dh, \tag{42}$$

avec

$$dh = h_0 \omega \cos\omega t\, dt. \tag{43}$$

En intégrant par rapport à t, on obtient

$$d^2W = \frac{\beta\omega^2 h_0^2}{S\cosh\frac{z}{S}} \frac{e^{-\frac{Q}{S}}}{\omega^2 + 4\, e^{2Q-\frac{2u}{S}} \cosh^2\frac{z}{S}}\, du\, dz. \tag{44}$$

Pour obtenir la puissance dissipée par l'ensemble E, on intègre une première fois l'expression précédente par rapport à u, entre zéro et $+\infty$, puis on intègre par rapport à z entre $-\infty$ et $+\infty$, ce qui donne finalement

$$W = \beta\omega h_0^2 \int_0^\infty \operatorname{arctg}\left\{\frac{2}{\omega} e^Q \cosh\frac{z}{S}\right\} \frac{dz}{\cosh^2\frac{z}{S}}. \tag{45}$$

Si Q est grand devant l'unité, l'arc tangente est pratiquement toujours égal à $\frac{\pi}{2}$, à moins que z ne soit très petit, ce qui donne

$$W = \frac{\pi}{2}\beta\omega h_0^2 \int_0^\infty \frac{dz}{\cosh^2\frac{z}{S}} = \frac{\pi}{2}\omega\beta S h_0^2. \tag{46}$$

Les pertes w, par cycle s'obtiennent en divisant W par $\frac{\omega}{2\pi}$, soit

$$w = \pi^2 \beta S h_0^2. \tag{47}$$

Elles ne dépendent pratiquement pas de la fréquence, ce qui est un résultat très remarquable.

9. **Susceptibilité réversible de l'ensemble E, dans un champ alternatif très faible.** — Le moment magnétique de l'élément $du\, dz$, possède une composante en phase avec le champ h, à laquelle correspond une susceptibilité réversible χ_r de l'ensemble E qui s'écrit

$$\chi_r = \frac{4\beta}{S} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_0^{+\infty} \frac{e^{2Q-\frac{2u}{S}}\, du}{\omega^2 + 4\, e^{2Q-\frac{2u}{S}} \cosh^2\frac{z}{S}}. \tag{48}$$

On intègre une première fois par rapport à u, puis on effectue le changement de variable

$$\operatorname{tgh}\frac{z}{S} = x \tag{49}$$

et l'on trouve

$$\chi_r = \beta S \int_0^1 \operatorname{Log}\frac{1 + A - x^2}{1 - x^2}\, dx, \tag{50}$$

où pour simplifier, on a posé

$$A = \frac{4\, e^{2Q}}{\omega^2}, \tag{51}$$

A est toujours très grand; en négligeant les termes en $\frac{1}{A}$ on trouve, tous calculs faits

$$\chi_r = 2\beta S(Q + 1 - \log\omega). \tag{52}$$

Cette expression est à rapprocher du coefficient du terme en h, dans l'expression (28 *bis*) de l'aimantation de l'ensemble E placé dans un champ h, pendant une durée t, où h est cette fois-ci grand devant S. Ce coefficient χ'_r s'écrit

$$\chi'_r = 2\beta S(Q + C + \log t). \tag{53}$$

On en déduit une expression approchée de la susceptibilité χ''_r dans un *champ fort* alternatif, en remplaçant, dans cette dernière formule, t par un temps égal au quart de période, soit $t = \frac{2\pi}{\omega}$. On trouve alors

$$\chi''_r = 2\beta S(Q + 1{,}029 - \log\omega). \tag{54}$$

Cette formule coïncide pratiquement avec la formule (52). Il en résulte que la susceptibilité réversible, c'est-à-dire le coefficient du terme en h dans l'expression de l'aimantation de E, conserve une valeur constante, indépendante des valeurs relatives de h et de S.

10. Formules faisant intervenir l'angle de pertes. — Aux pertes W, données par l'équation (46), correspond un angle de perte δ, c'est-à-dire à un retard de phase δ de l'induction par rapport au champ magnétique. En fonction de δ, ces pertes s'écrivent

$$W = \frac{\omega\mu h_0^2 \operatorname{tg}\delta}{8\pi}, \tag{55}$$

où μ désigne la perméabilité. En comparant avec (46), on obtient

$$\mu \operatorname{tg}\delta = 4\pi^2\beta S. \tag{56}$$

En première approximation, cet angle de perte est indépendant de la fréquence et de l'intensité du champ magnétique. Il correspond aux pertes dites résiduelles obtenues après déduction des pertes par hystérésis et par courants de Foucault et a été mis en évidence pour la première fois, d'après les données expérimentales, par Jordan. La théorie ici exposée le rattache directement au traînage des expériences semi-statiques.

D'autre part, étant donné la valeur $\mathcal{J}$ de l'aimantation dans un champ h, correspondant à la courbe de première aimantation et donnée par l'équation (28), l'induction B_i correspondante est

$$B_i = h + 4\pi\mathcal{J} = \mu h. \tag{57}$$

Compte tenu des relations (3) et (14) qui lient G, F, S et Q, on déduit

$$\frac{\partial B_i}{\partial \log t} = 8\pi\beta h \frac{\partial G}{\partial \log t} = 8\pi\beta h\left(S + C\frac{\partial S}{\partial \log t}\right). \tag{58}$$

Si S varie lentement en fonction de $\log t$, on peut négliger le second terme du troisième membre de (58), et en comparant (56), (57) et (58), on obtient la relation

$$\frac{1}{B_i}\frac{\partial B_i}{\partial \log t} = \frac{2}{\pi}\operatorname{tg}\delta, \tag{59}$$

qui lie l'angle de perte à la pente de la courbe $B = f(\log t)$. Notons que nous avions déjà obtenu [2] une formule identique dans l'étude d'un ensemble de grains à cycles *symétriques*, ne satisfaisant pas aux lois de Rayleigh : ici au contraire, il s'agit d'un ensemble de grains à cycles *asymétriques*.

Soit maintenant $\mu_r = 1 + 4\pi\chi_r$ la perméabilité dans un champ alternatif faible, définie par le rapport de la composante de l'induction parallèle au champ à la valeur de ce champ. L'équation (52) permet d'écrire

$$\frac{\partial \chi_r}{\partial \log\omega} = -2\beta S, \tag{60}$$

d'où l'on déduit, en comparant avec les équations (56) et (57)

$$-\frac{1}{\mu_r}\frac{\partial \mu_r}{\partial \log\omega} = \frac{2}{\pi}\operatorname{tg}\delta. \tag{61}$$

Comme plus haut, cette formule est identique à celle que nous avions obtenue dans l'étude de grains à cycles symétriques.

Il importe de remarquer que les formules (59) et (61) conservent leur validité lorsque l'aimantation du corps considéré provient de la superposition de l'aimantation due au système E des grains G et d'une autre aimantation, *indépendante du temps*, d'origine quelconque.

Remarque. — Les pertes par hystérésis, pour un cycle décrit entre $-h$ et $+h$, possèdent une valeur w_r donnée par

$$w_r = \frac{4}{3}\beta h^3. \tag{62}$$

La comparaison des équations (47) et (62) permet de déterminer la valeur h_e du champ magnétique pour lequel les pertes par traînage sont égales aux pertes par hystérésis. On obtient ainsi

$$h_e = \frac{3\pi^2}{4} S. \tag{63}$$

En-dessous de h_e les pertes par traînage sont supérieures aux pertes par hystérésis; c'est l'inverse au-dessus de h_e.

II. — Le rôle des fluctuations thermiques du champ interne de dispersion.

11. Les fluctuations du champ interne. — Les fluctuations thermiques peuvent aider les parois à franchir les obstacles selon différents mécanismes. L'un des plus efficaces paraît dû au champ magnétique interne produit par les fluctuations de direction de l'aimantation spontanée, sous l'influence de l'agitation thermique : en effet, les aimantations spontanées correspondant aux différents points d'un même domaine élémentaire ne sont pas exactement parallèles à une direction commune, comme le montre d'ailleurs la diminution de l'aimantation spontanée macroscopique, à mesure que la température s'élève. Cette non-

uniformité donne naissance à un champ magnétique interne, ou champ de fluctuation, qui varie irrégulièrement avec le temps, s'ajoute ou se retranche au champ extérieur appliqué et facilite ainsi le passage des obstacles.

Pour définir et calculer ce champ, il faut au préalable remarquer que les variations irréversibles d'aimantation proviennent en dernière analyse de sauts discontinus, les sauts de Barkhausen, affectant chacun un volume v de la substance ferromagnétique : c'est donc la valeur moyenne du champ de fluctuation dans ce volume v qui nous importe ici. Dans le volume v, affecté par un saut de Barkhausen, il existe deux domaines élémentaires séparés par une paroi qui balaye tout ce volume au cours du saut. En toute rigueur, il faudrait calculer le champ moyen de fluctuation dans ces conditions complexes. Ce champ est probablement peu différent du champ moyen de fluctuation qui règne dans un élément pris à l'intérieur d'un domaine élémentaire unique de même volume v : nous nous contenterons d'effectuer ce dernier calcul, pour une substance idéale, dépourvue de tensions internes et d'inclusions.

12. **Étude des déviations thermiques de l'aimantation spontanée.** — Rapportons la substance à trois axes rectangulaires OXYZ, OZ étant parallèle à la direction de l'aimantation au zéro absolu. A une température T, apparaissent des écarts définis par les cosinus directeurs α, β de l'aimantation spontanée par rapport à OX et OY. On peut les représenter par les développements de Fourier

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \sum \alpha_{pqr} \exp[2\pi i(px + qy + rz)], \\ \beta &= \sum \beta_{pqr} \exp[2\pi i(px + qy + rz)], \end{aligned}\right\} \quad (64)$$

où les signes $\sum$ sont étendus, ici comme dans la suite, à toutes les valeurs entières, positives ou négatives, de p, q, r, assujetties à la condition $p^2 + q^2 + r^2 < R^2$, R étant choisi de manière à ce que le nombre des termes des sommes soit égal au nombre des degrés de liberté des moments magnétiques atomiques contenus dans 1 cm³. Comme α et β sont réels, les coefficients α_{pqr}, β_{pqr} doivent en outre satisfaire aux relations

$$\alpha^*_{pqr} = \alpha_{-p,-q,-r} \quad \text{et} \quad \beta^*_{pqr} = \beta_{-p,-q,-r},$$

où l'astérisque désigne la quantité imaginaire conjuguée.

A l'état magnétique caractérisé par les équations (64) correspond une énergie plus grande que celle de la saturation totale ($\alpha = \beta = 0$), que nous choisirons désormais comme zéro d'énergie. Cette augmentation d'énergie est la somme de trois termes correspondant, le premier E_w à l'énergie d'échange, le second E_c à l'énergie magnétocristalline et le troisième E_m aux champs internes de dispersion.

L'énergie d'échange E_w est donnée par l'expression suivante, établie pour la première fois par Landau

$$E_w = \frac{1}{12} N a^2 [(\operatorname{grad} \mathcal{J}_x)^2 + (\operatorname{grad} \mathcal{J}_y)^2 + (\operatorname{grad} \mathcal{J}_z)^2], \quad (65)$$

dans laquelle $\mathcal{J}_x$, $\mathcal{J}_y$, $\mathcal{J}_z$ sont les trois composantes de l'aimantation spontanée, N le coefficient du champ moléculaire et a la distance entre atomes voisins actifs magnétiquement. En appliquant (65) à la distribution $\mathcal{J}_x = \alpha \mathcal{J}_0$, $\mathcal{J}_y = \beta \mathcal{J}_0$, $\mathcal{J}_z = \mathcal{J}_0$ on obtient

$$E_w = \frac{\pi^2 N a^2 \mathcal{J}_0^2}{3} \times \sum (p^2 + q^2 + r^2)(\alpha_{pqr}\alpha^*_{pqr} + \beta_{pqr}\beta^*_{pqr}). \quad (66)$$

Si OZ est la direction de facile aimantation et K la constante d'anisotropie, E_c s'écrit

$$E_c = K \sum (\alpha_{pqr}\alpha^*_{pqr} + \beta_{pqr}\beta^*_{pqr}). \quad (67)$$

Enfin l'énergie des champs internes se déduit de l'équation de Poisson

$$\Delta V = 4\pi \operatorname{div} \vec{\mathcal{J}}, \quad (68)$$

où V est le potentiel magnétique et qui, en l'espèce, s'intègre immédiatement. On trouve finalement

$$E_m = 2\pi \mathcal{J}_0^2 \sum \frac{(p\alpha_{pqr} + q\beta_{pqr})(p\alpha^*_{pqr} + q\beta^*_{pqr})}{p^2 + q^2 + r^2}. \quad (69)$$

Dans l'expression de l'énergie totale

$$E = E_w + E_c + E_m,$$

le terme en $\alpha_{pqr}\alpha^*_{pqr}$ est affecté d'un coefficient C donné par

$$C = \frac{\pi^2 N a^2}{3}(p^2 + q^2 + r^2) + K + \frac{2\pi \mathcal{J}_0^2 p^2}{p^2 + q^2 + r^2}. \quad (70)$$

Dans le fer, où $K = 10^5$ ergs : cm³ et $\mathcal{J}_0^2 = 3.10^6$, le deuxième terme du second membre est généralement négligeable devant le troisième. Quant au premier terme et au troisième, leur valeur relative dépend de p, q, r : ils sont en moyenne égaux pour

$$p^2 + q^2 + r^2 = \frac{2}{\pi N a^2}, \quad (71)$$

c'est-à-dire pour une longueur d'onde moyenne

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{p^2 + q^2 + r^2}} = a\sqrt{\frac{\pi N}{2}}. \quad (72)$$

Dans le fer, avec $N = 5890$ et $a = 2{,}86$ Å, λ est voisin de 300 Å. Il en résulte que, pour les termes des séries (64) dont les longueurs d'onde sont supérieures à cette valeur, l'énergie du champ interne

de dispersion constitue la part principale de l'énergie totale.

En pure statistique classique, les valeurs des α_{pqr} et des β_{pqr} s'obtiennent en effectuant une substitution linéaire sur ces quantités, de manière à transformer l'expression de l'énergie en une somme de carrés et à attribuer à chacun d'eux une énergie moyenne égale à $\frac{kT}{2}$. On peut en outre quantifier le problème en écrivant que la composante du moment cinétique suivant OZ ne varie que par multiples de $\frac{h}{2\pi}$ et l'on retrouve alors, vers les basses températures, la loi d'approche à la saturation, en $T^{\frac{3}{2}}$, de Bloch, d'une manière très intuitive.

Dans un ordre d'idées assez voisin, la même méthode de calcul, appliquée à une substance polycristalline [6], fournit une loi d'aimantation conforme aux résultats expérimentaux et en accord avec des résultats théoriques de Holstein et Primakoff [7] obtenus par une autre voie. Les bases de départ de notre calcul paraissent donc sûres.

13. Calcul de la valeur moyenne, dans un volume v, de la composante du champ de dispersion parallèle à l'aimantation spontanée. — Aux longueurs d'onde grandes vis-à-vis de 300 Å, l'énergie se réduit aux termes magnétiques qui, par la substitution

$$\gamma_{pqr} = p\alpha_{pqr} + q\beta_{pqr}, \qquad \gamma'_{pqr} = p\alpha_{pqr} - q\beta_{pqr} \tag{73}$$

s'écrivent

$$E_m = 2\pi\mathcal{J}_0^2 \sum \frac{\gamma_{pqr}\gamma^{*}_{pqr}}{p^2+q^2+r^2}. \tag{74}$$

Il existe aussi des termes en $\gamma'_{pqr}\gamma'^{*}_{pqr}$ auxquels correspondent des oscillations de grande amplitude, à divergence nulle, ne créant pas de champ magnétique et ne nous intéressant pas ici. A un terme en $\gamma_{pqr}\gamma^{*}_{pqr}$, correspond une énergie moyenne égale à $\frac{kT}{2}$, équipartagée suivant les trois composantes rectangulaires du champ. La composante H_z s'écrit en particulier

$$H_z = \sum h_{pqr} \exp[2\pi i(px + qy + rz)], \tag{75}$$

et l'énergie moyenne correspondant à chaque terme est $\frac{1}{3}\,\frac{kT}{2}$, soit

$$\overline{h_{pqr}h^{*}_{pqr}} = \frac{4}{3}\pi kT. \tag{76}$$

La valeur moyenne H_m de H_z dans un parallélipipède rectangle de côtés a, b, c, de volume $v = abc$ et de centre x_0, y_0, z_0, s'écrit

$$\begin{aligned} H_m &= \frac{1}{v}\int_v H_z \,\mathrm{d}v \\ &= \sum \frac{h_{pqr}}{v}\,\frac{\sin\pi pa}{\pi p}\,\frac{\sin\pi qb}{\pi q}\,\frac{\sin\pi rc}{\pi r} \\ &\quad\times \exp[2\pi i(px_0 + qy_0 + rz_0)]. \end{aligned} \tag{77}$$

dont le carré moyen vaut, en mettant en facteur $\overline{h_{pqr}h^{*}_{pqr}}$

$$\overline{H_m^2} = \frac{4\pi kT}{3v^2} \prod_{x=a,b,c} \left[\sum_{p=-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2\pi px}{\pi^2p^2}\right]. \tag{78}$$

En remplaçant les sommes par des intégrales, on obtient

$$\overline{H_m^2} = \frac{4\pi kT}{3v^2}\left[\int_0^{\infty}\frac{2}{\pi}\,\frac{\sin^2 x}{x^2}\,\mathrm{d}x\right]^3 abc, \tag{79}$$

et finalement, puisque l'intégrale entre crochets est égale à 1,

$$\overline{H_m^2} = \frac{4\pi kT}{v}. \tag{80}$$

Ce procédé de calcul est justifié par le fait que lorsque a, b, c sont grands vis-à-vis de λ, les termes à partir desquels il faudrait tenir compte des parties non magnétiques de l'énergie ne forment qu'une partie négligeable des sommes ou des intégrales. Pour simplifier l'écriture nous poserons

$$H_f^2 = \overline{H_m^2}; \tag{81}$$

H_f est inversement proportionnel à la racine carrée du volume v et indépendant de sa forme. Il est voisin de 0,4 Oe pour un cube de 1 μ de côté, à 300° K. Les valeurs du champ moyen sont distribuées suivant une loi de Gauss, de sorte que la probabilité $\varpi(H_m)\,\mathrm{d}H_m$ de trouver, à un instant donné, ce champ compris entre H_m et $H_m + \mathrm{d}H_m$ s'écrit

$$\varpi(H_m) = \frac{1}{H_f\sqrt{2\pi}}\exp\left\{-\frac{H_m^2}{2H_f^2}\right\}. \tag{82}$$

14. Le temps θ de réorganisation. — Supposons maintenant que pour franchir un obstacle, qui en l'absence de fluctuations exigerait un champ H, nous ne disposions que d'un champ h inférieur à H. La probabilité $\frac{\mathrm{d}t}{\tau}$ de franchir l'obstacle pendant l'intervalle de temps $\mathrm{d}t$, probabilité dont il a été question dans l'Introduction, est égale à la probabilité de voir, pendant ce même intervalle de temps, le champ H_m dépasser au moins une fois la valeur $H - h$. Il est indispensable pour cela de connaître l'évolution dans le temps du champ de fluctuation H_m. Cette évolution peut se schématiser en décomposant le temps en intervalles successifs, d'une même durée convenable θ, et en supposant que, dans chaque intervalle, le champ moyen garde une valeur constante, donnée au hasard par la

loi (82), sans aucune corrélation entre les valeurs de H_m correspondant à deux intervalles consécutifs. Dans ces conditions, la probabilité cherchée s'écrit

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\theta}\int_{H-h}^{\infty} \varpi(H_m)\,\mathrm{d}H_m. \quad (83)$$

Si $H - h$ est grand vis-à-vis de H_f, on peut écrire d'une manière approchée

$$\frac{1}{\tau} = \frac{H_f}{(H-h)\theta\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(H-h)^2}{2H_f^2}\right\}. \quad (84)$$

Il serait donc utile de savoir déterminer *a priori* ce temps de réorganisation θ qu'on peut aussi définir comme le temps minimum devant séparer deux observations du champ H_m telles que les valeurs obtenues puissent être considérées comme indépendantes.

Le calcul de θ paraît malheureusement inabordable. Tout au plus, peut-on constater, comme le montre un calcul élémentaire qu'il est inutile de reproduire ici, qu'il existe un très fort couplage entre les « ondes » de champ magnétique, définies par exemple par la relation (75), et les ondes thermoélastiques de la théorie de la chaleur spécifique des solides de Debye : en effet, les contraintes élastiques donnent naissance à des couples magnétiques qui impriment à l'aimantation spontanée des mouvements de précession, avec transformation d'énergie élastique en énergie magnétique. Le temps de réorganisation θ des ondes de champ magnétique doit donc être du même ordre de grandeur que le temps de réorganisation θ' des ondes magnétoélastiques, temps que l'on définit de la même façon. Le calcul de θ' n'est pas plus facile que celui de θ, mais on peut le rapprocher du temps d'amortissement θ'' des perturbations thermiques, au bout duquel l'amplitude d'une perturbation thermique sinusoïdale de longueur d'onde L est divisée par e. Un calcul élémentaire donne

$$\theta'' = \frac{L^2}{4\pi^2 h}, \quad (85)$$

où h est la diffusivité, dont l'ordre de grandeur est de 0,1 pour les substances qui nous intéressent. Pour $\frac{L}{2} = 10^{-5}$ cm, on obtiendrait ainsi $\theta'' = 10^{-10}$ s, ce qui donnerait aussi l'ordre de grandeur de θ pour des domaines de volume $v = 10^{-15}$ cm³; θ varierait ainsi comme $v^{\frac{2}{3}}$. Inutile d'ailleurs de se dissimuler la fragilité d'un pareil raisonnement.

15. **Calcul de** $F(\tau, T)$. — D'après la définition de $F(\tau, T)$, donnée en (1), on peut écrire en utilisant la relation (84)

$$H - h = F(\tau, T) = H_f\sqrt{2(Q' + \log\tau)} \quad (86)$$

avec les notations

$$Q' = \log\frac{H_f}{H-h} - \log\theta - \frac{1}{2}\log 2\pi \quad (87)$$

et

$$H_f = \sqrt{\frac{4\pi k T}{3v}}. \quad (88)$$

Il paraît difficile de déterminer *a priori* les valeurs de H_f et de Q' correspondant à une substance donnée : H_f dépend en effet de v et Q' dépend principalement de θ. Dans les meilleurs aimants permanents, comme les Fe-Ni-Al-Co, les domaines élémentaires sont certainement très petits, de l'ordre de grandeur de l'épaisseur des parois de séparation, soit 10^{-5} cm, ce qui donnerait des valeurs de v de l'ordre de 10^{-15} cm³ auxquelles correspondent des valeurs de H_f de l'ordre de 13 Oe, à $T = 300°$ K. En admettant les raisonnements du paragraphe 14, on obtient pour ces mêmes aimants, des valeurs de θ de l'ordre de 10^{-10} s. On calcule alors, d'après les relations (86) et (87), H étant de l'ordre de 500 Oe, que, pour les valeurs de h correspondant à des temps τ de relaxation de 1 s, la valeur de Q' est voisine de 20.

D'après la nature logarithmique de Q', il est à prévoir que Q' variera relativement peu d'une substance à l'autre. Quant à H_f, il doit diminuer rapidement à mesure que la substance devient plus douce, car le volume des discontinuités de Barkhausen augmente alors beaucoup. C'est ainsi que pour un fer doux, de champ coercitif $H_c = 0{,}5$ Oe, Bozorth et Dillinger [8] trouvent une valeur moyenne de v de 10^{-9} cm³, correspondant à $H_f = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$ Oe. Comme le champ coercitif des Fe-Ni-Al-Co est de l'ordre de 500 Oe, on voit ainsi que, pour les deux substances considérées, le rapport $\frac{H_f}{H_c}$ est le même et égal à $\frac{1}{40}$ environ.

Si l'on développe F en série au voisinage d'une certaine valeur de τ, on obtient (*cf.* § 1)

$$H - h = S(Q + \log\tau), \quad (89)$$

avec

$$S = \frac{\partial F}{\partial \log\tau} = \frac{H_f}{\sqrt{2(Q' + \log\tau)}} \quad (90)$$

et

$$Q = \left(\frac{F}{S} - \log\tau\right) = 2Q' + \log\tau. \quad (91)$$

Si l'on reprend l'exemple précédent des Fe-Ni-Al-Co, pour des temps τ de l'ordre de la seconde, on obtient alors une valeur de S très voisine de 2 Oe. Or, nous avons montré plus haut que, dans la courbe de première aimantation, tout se passe comme si nous devions ajouter au champ appliqué un terme dépendant du temps de la forme $S \log t$; il paraît facile à mettre en évidence expérimentalement puisque dans l'exemple cité, entre 1 mn et 1 h, ce terme varie de 8 Oe.

16. **Le mouvement brownien de paroi.** — Dans une Note récente [9], nous avons montré que les spins situés à l'intérieur d'une paroi sont susceptibles de subir des précessions d'ensemble sous l'influence de différents couples perturbateurs créés par les ondes thermoélastiques de Debye : il en résulte un mouvement propre d'agitation de la paroi capable de l'aider à franchir les obstacles. Cet effet se traduit par une constante de temps τ' donnée par

$$\frac{1}{\tau'} = C \exp\left\{-\frac{v\mathcal{J}(H-h)^{\frac{3}{2}}}{3kTH^{\frac{1}{2}}}\right\} \tag{92}$$

à comparer avec la relation (84). Une discussion assez longue montre que $\log C$ est du même ordre de grandeur que $-\log \theta$, du simple au double par exemple. Pour comparer l'efficacité des deux mécanismes en question, il suffit de comparer l'argument des exponentielles en effectuant le rapport ρ de l'argument de l'exponentielle de la relation (92) à l'argument correspondant de la relation (84); on trouve

$$\rho = \frac{8\pi}{9}\,\frac{\mathcal{J}}{H^{\frac{1}{2}}(H-h)^{\frac{3}{2}}}. \tag{93}$$

Avec $\mathcal{J} = 1700$, $H = 500$ et $H - h = 80$, valeurs se rapportant à l'exemple numérique cité plus haut, on obtient

$$\rho = 24.$$

Comme ρ^{-24} est voisin de 10^{-10}, on en déduit que le rôle du mouvement brownien de paroi est négligeable à côté de celui du champ interne de fluctuation.

17. **Conclusions.** — Connaissant l'expression de la fonction caractéristique $F(\tau, T)$ donnée par la relation (86) et dépendant des deux paramètres v et Q', les lois du traînage magnétique dans les champs faibles sont alors entièrement déterminées : les équations (28), (29) et (30) en sont les expressions dans des cas particulièrement simples, courbe de première aimantation et aimantation rémanente, tandis que l'équation (56) donne l'angle de perte correspondant, dans un champ alternatif.

Il resterait maintenant à examiner dans quelle mesure les résultats expérimentaux s'inscrivent dans le cadre des formules établies dans le présent travail et dans quelle mesure, au cas où ces formules se trouveraient vérifiées, les valeurs de v et de Q' déduites de l'expérience pourraient être compatibles avec les grossières estimations faites plus haut. Malheureusement, le matériel expérimental utilisable à cet effet est extrêmement maigre. Plusieurs chercheurs du Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal ont entrepris depuis deux ans de combler cette lacune. Les résultats de leurs travaux seront prochainement publiés et discutés : sans en préjuger, il semble bien que la théorie proposée ici permette d'expliquer et de coordonner beaucoup de faits expérimentaux.

Manuscrit reçu le 21 octobre 1949.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] PREISACH F. — *Z. f. Physik*, 1935, **94**, 277.
[2] NÉEL L. — *Ann. de Géophysique*, 1949, **5** 99.
[3] SNOËK J. L. — *Physica*, 1938, **5**, 663; 1939, **6**, 161; 591, 797; 1941, **8**, 711, 734, 745; 1942, **9**, 862; *Ned. T. Natuurk.*, 1942, **9**, 417; New developments in ferromagnetic materials, Elsevier, Amsterdam, 1947.
[4] BECKER et DÖRING. — Ferromagnetismus, Springer Berlin, 1939.
[5] NÉEL L. — *Cahiers de Physique*, 1942, n° **8**, 65; n° **12**, 1; 1943, n° **13**, 18.
[6] NÉEL L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1945, **220**, 814; *J. de Physique*, 1948, **9**, 193.
[7] *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 1098; 1941, **59**, 388.
[8] *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 345.
[9] *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1210.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'EFFET STARK DANS LE CAS D'UN ROTATEUR POSSÉDANT UN DIPÔLE PERMANENT (CAS DU ROTATEUR PLAN)

Par JEAN BARRIOL.
Université de la Sarre.

Sommaire. — L'étude de l'effet Stark dans le rotateur plan est reprise, en s'attachant au cas des premiers niveaux pour lequel la méthode habituelle des perturbations cesse d'être valable. L'absorption d'une onde électromagnétique par ce système, objet d'une étude expérimentale inédite de Georges Bonjean est étudiée théoriquement, ce qui permet de préciser les possibilités de vérification de la théorie.

A. — Étude de l'équation des ondes.

Nous nous sommes proposés dans cette étude de traiter directement le problème du rotateur à dipôle permanent dans un champ électrique $\mathcal{E}$ uniforme, sans utiliser la méthode habituelle des perturbations. Le même procédé de calcul permet de traiter le cas du rotateur plan et celui du rotateur sphérique; nous allons l'exposer dans le premier de ces cas.

L'équation des ondes relative à ce problème s'écrit alors, en utilisant les notations classiques, et en désignant par μ le moment électrique et $\mathcal{E}$ l'intensité du champ électrique

$$\frac{h^2}{8\pi^2 I}\,\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\theta^2} + (E + \mu\mathcal{E}\cos\theta)\psi = 0.$$

L'angle θ est compté à partir de la direction du champ prise comme axe de référence. Cette équation peut se mettre sous la forme

$$\alpha\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\theta^2} + (\lambda + 2\cos\theta)\psi = 0, \tag{1}$$

avec

$$\alpha = \frac{h^2}{4\pi^2 I\mu\mathcal{E}} \qquad \text{et} \qquad \lambda = \frac{2E}{\mu\mathcal{E}}.$$

L'équation ainsi obtenue est du type des équations de Mathieu, avec cette particularité que dans l'équation de Mathieu sous sa forme classique, on trouve $\cos 2\theta$ au lieu ici de $\cos\theta$, ce qui revient à éliminer une partie des solutions qui ne conviennent pas dans notre cas. Nous avons trouvé plus commode de ne pas utiliser les méthodes classiques et d'introduire un procédé de résolution direct extensible au cas du rotateur sphérique [1].

Caractères de symétrie des solutions. — Les seules solutions de (1) susceptibles d'un sens physique doivent être périodiques, soit

$$\psi(\theta) = \psi(\theta + 2\pi).$$

L'invariance de (1) lors de la transformation : $\theta' = -\theta$ entraîne l'existence de deux types de solutions qui seront dites paires ou impaires suivant que l'on aura

$$\psi(\theta) = \psi(-\theta) \qquad \text{ou} \qquad \psi(\theta) = -\psi(-\theta).$$

Étude des fonctions paires. — La fonction $\psi(\theta)$ est susceptible d'être développée en série de Fourier qui devra alors être de la forme

$$\psi(\theta) = a_0 + a_1\cos\theta + a_2\cos 2\theta + \ldots + a_p\cos p\theta + \ldots. \tag{2}$$

En portant cette expression dans (1) et en identifiant, il vient les conditions

$$\left.\begin{aligned}\lambda a_0 + a_1 &= 0,\\ (\lambda - \alpha)a_1 + 2a_0 + a_2 &= 0,\\ (\lambda - 4\alpha)a_2 + a_1 + a_3 &= 0,\\ \ldots\ldots\ldots\ldots&\ldots\ldots,\\ (\lambda - p^2\alpha)a_p + a_{p-1} + a_{p+1} &= 0.\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Nous pouvons écrire de proche en proche

$$\frac{a_1}{2a_0} = \left(\alpha - \lambda - \frac{a_2}{a_1}\right)^{-1},$$

$$\frac{a_2}{a_1} = \left(4\alpha - \lambda - \frac{a_3}{a_2}\right)^{-1},$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\frac{a_p}{a_{p-1}} = \left(p^2\alpha - \lambda - \frac{a_{p+1}}{a_p}\right)^{-1}.$$

Ces relations conduisent ainsi à

$$\frac{a_1}{2a_0} = |\alpha - \lambda, 4\alpha - \lambda, 9\alpha - \lambda, \ldots, p^2\alpha - \lambda, \ldots| = F(\lambda)$$

en utilisant la notation classique des fractions

continues

$$[u_1, u_2, u_3, \dots] = \cfrac{1}{u_1 - \cfrac{1}{u_2 - \cfrac{1}{u_3 - \dots}}}$$

La condition qui détermine les valeurs propres relatives aux fonctions paires s'écrit dans ces conditions

$$\frac{a_1}{2a_0} = -\frac{\lambda}{2} = F(\lambda). \tag{4}$$

Cas des fonctions impaires. — Nous sommes conduits à utiliser un développement du type

$$\psi(\theta) = b_1 \sin\theta + b_2 \sin 2\theta + \dots + b_p \sin p\theta + \dots. \tag{5}$$

L'identification conduit à

$$\left.\begin{array}{r} (\lambda - \alpha) b_1 + b_2 = 0, \\ (\lambda - 4\alpha) b_2 + b_1 + b_3 = 0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ (\lambda - p^2\alpha) b_p + b_{p-1} + b_{p+1} = 0. \end{array}\right\} \tag{6}$$

L'équation de compatibilité s'écrit avec les notations précédentes

$$\frac{b_2}{b_1} = \alpha - \lambda = [4\alpha - \lambda, 9\alpha - \lambda, \dots, p^2\alpha - \lambda, \dots],$$

d'où en introduisant la fonction $F(\lambda)$

$$F(\lambda) = \{\alpha - \lambda - [4\alpha - \lambda, 9\alpha - \lambda, \dots]\}^{-1} = \infty.$$

La seconde famille de valeurs propres est ainsi constituée par les pôles de cette fonction $F(\lambda)$ sur laquelle nous allons maintenant donner quelques indications.

Propriétés de $F(\lambda)$. — L'étude de cette fonction utilise avantageusement tout comme celle des fractions continues numériques, les propriétés des réduites. Pour la fraction continue $u_1, u_2, \dots, u_n, \dots$, les réduites successives s'obtiennent en limitant la fraction respectivement au rang 1, 2, ..., n. On a par exemple

$$P_1 = 1; \qquad Q_1 = u_1;$$
$$P_2 = u_2; \qquad Q_2 = u_1 u_2 - 1$$

et de proche en proche

$$P_{n+1} = P_n u_{n+1} - P_{n-1}; \qquad Q_{n+1} = Q_n u_{n+1} - Q_{n-1}.$$

Les fractions successives $\frac{P_1}{Q_1}, \frac{P_2}{Q_2}, \dots$ fournissent alors des valeurs de plus en plus approchées et convergant rapidement sous certaines conditions, de la fraction continue qui sert à les former.

Dans le cas de la fonction

$$F(\lambda) = [u_1 - \lambda, u_2 - \lambda, \dots, u_n - \lambda, \dots],$$

les P_k et Q_k sont des polynomes de rang croissant en λ. On peut montrer aisément que les racines de Q_k séparent celles de Q_{k+1}. Il en résulte, en désignant par $\lambda_1^{(p)}, \lambda_2^{(p)}, \dots, \lambda_p^{(p)}$, les p racines de Q_p qui sont de ce fait réelles, que les diverses suites

$$(\lambda_1^{(1)}, \lambda_1^{(2)}, \dots, \lambda_1^{(p)}, \dots); \quad (\lambda_2^{(2)}, \lambda_2^{(3)}, \dots, \lambda_2^{(p)}, \dots);$$
$$(\lambda_j^{(j)}, \lambda_j^{(j+1)}, \dots, \lambda_j^{(p)}, \dots)$$

sont continuellement décroissantes. Comme par ailleurs, on peut trouver une borne inférieure commune à toutes ces suites, soit $\lambda = 2$, on peut en conclure que chacune d'entre elles admet une limite que l'on désignera respectivement par $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda, \dots$ et qui seront les pôles de $F(\lambda)$.

Les mêmes considérations appliquées aux polynomes P_k permettent de définir les zéros de $F(\lambda)$ qui de même que les pôles constituent une suite infinie, et il est aisé de voir que pôles et zéros se séparent mutuellement, de sorte que $F(\lambda)$ est constamment croissante. Il est à noter que la convergence de ces suites se révèle très rapide et que la courbe représentative se rapproche rapidement pour λ grand des asymptotes verticales. A titre indicatif, nous reproduisons la courbe relative au cas $\alpha = 1$ (*fig.* 1).

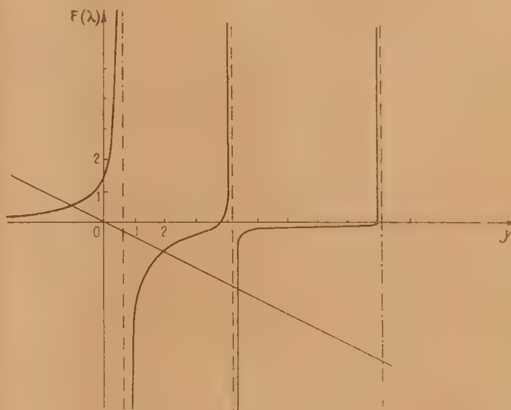


Fig. 1.

La construction des portions intéressantes de la courbe $F(\lambda)$ permet de calculer la série des valeurs propres. La convergence très rapide des fractions continues facilite le calcul. Nous reproduisons le tableau suivant qui contient les cinq premières valeurs propres pour différentes valeurs de α, ainsi que les courbes représentatives correspondantes (*fig.* 2).

Il est par ailleurs possible d'obtenir des résultats suffisamment précis au moyen de méthodes d'ap-

proximation dans deux cas que nous allons successivement étudier.

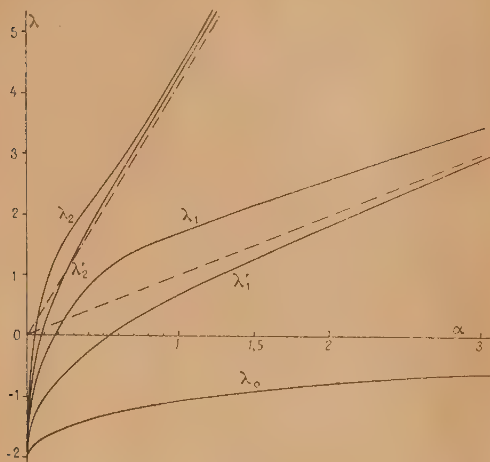


Fig. 2.

α.	λ_0.	λ'_1.	λ_1.	λ'_2.	λ_2.
0,1.....	−1,69	−1,08	−0,50	0,04	0,55
0,2.....	−1,56	−0,73	0,05	0,78	1,39
0,3.....	−1,47	−0,47	0,45	1,26	1,80
0,4.....	−1,40	−0,23	0,77	1,74	2,11
0,5.....	−1,33	−0,05	1,02	2,14	2,42
0,6.....	−1,27	0,11	1,21	2,55	2,78
0,7.....	−1,21	0,27	1,36	2,94	3,05
0,8.....	−1,16	0,42	1,49	3,33	3,42
0,9.....	−1,11	0,55	1,59	3,73	3,79
1.......	−1,07	0,69	1,70	4,12	4,16
1,5.....	−0,90	1,30	2,15	6,07	6,10
2.......	−0,76	1,82	2,59	8,06	8,07
3.......	−0,57	2,89	3,46	9,05	9,05
4.......	−0,45	3,92	4,32	12,03	12,03

Cas de α petit. — Lorsque α tend vers zéro, $F(\lambda)$ prend la forme d'une fraction continue périodique $\left[-\frac{\lambda}{2}, -\frac{\lambda}{2}, \cdots\right]$ dont la valeur est donnée au moyen de la plus petite racine de l'équation du second degré

$$F^2 + \lambda F + 1 = 0.$$

La condition $F = -\frac{\lambda}{2}$ conduit à $\lambda = -2$. Ce même résultat s'obtient encore en considérant que ce cas correspond à $\mu\mathcal{E}$ très grand, donc à une équation qui pour les niveaux les plus bas tend vers celle de l'oscillateur linéaire, soit

$$\alpha \frac{d^2\psi}{d\theta^2} + (\lambda + 2 - \theta^2)\psi = 0,$$

soit encore

$$\frac{d^2\psi}{d\theta^2} + (\mu - \beta^2\theta^2)\psi = 0,$$

avec

$$\mu = \frac{\lambda + 2}{\alpha}, \qquad \beta = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}.$$

On sait que les valeurs propres sont alors constituées par la suite

$$\beta, \quad 3\beta, \quad \ldots, \quad (2n+1)\beta.$$

Nous sommes ainsi conduits à la relation approchée

$$\lambda + 2 = (2n + 1)\sqrt{\alpha}.$$

Cas de α grand. — C'est le cas qui sera le plus intéressant pour nous.

L'équation devient à la limite celle du rotateur plan, soit

$$\alpha \frac{d^2\psi}{d\theta^2} + \lambda\psi = 0.$$

Cette équation admet des solutions appartenant aux deux familles paires et impaires, et de la forme

$$\psi_p = C_p \cos p\theta \qquad (p = 0, 1, \ldots),$$
$$\psi'_p = C'_p \sin p\theta \qquad (p = 1, 2, \ldots).$$

Elles appartiennent aux valeurs propres

$$\lambda = p^2\alpha \qquad (p = 0, 1, 2, \ldots).$$

La première de ces valeurs propre est simple, les autres doubles.

La convergence particulièrement rapide de $F(\lambda)$ permet d'en déduire aisément un développement de chacune des valeurs propres de l'équation complète. Nous avons obtenu

$$\lambda_0 = -\frac{2}{\alpha} + \frac{7}{2\alpha^3} - \frac{116}{9\alpha^5} + \ldots,$$

$$\lambda_1 = \alpha + \frac{5}{3\alpha} - \frac{763}{216\alpha^3} + \ldots,$$

$$\lambda'_1 = \alpha - \frac{1}{3\alpha} + \frac{5}{216\alpha^3} + \ldots,$$

$$\lambda_2 = 4\alpha + \frac{2}{15\alpha} + \frac{c}{\alpha^3} + \ldots,$$

$$\lambda'_2 = 4\alpha + \frac{2}{15\alpha} + \frac{c'}{\alpha^3} + \ldots.$$

A partir de $p = 2$, les développements de λ_p et de λ'_p ne diffèrent plus que par des termes d'ordre supérieurs à $\frac{1}{\alpha}$, ce qui est conforme au résultat classique du calcul des perturbations.

Calcul des fonctions propres. — Les fonctions propres s'expriment par des séries de Fourier paires ou impaires (2) ou (5) dont les coefficients se déterminent de proche en proche au moyen des relations (3) ou (6), bien entendu à un facteur de proportionnalité près qui est imposé par la condition classique de normation. Les relations utilisées sont compatibles si λ est une valeur propre, mais il se présente

une difficulté pratique tenant au fait que ces valeurs propres sont seulement connues d'une manière approximative. Il en résulte que l'erreur sur la valeur des coefficients croît à mesure que le calcul avance et conduirait nécessairement à une divergence de la série de Fourier. On peut y remédier en remarquant que pour p grand, le rapport $\frac{a_{p+1}}{a_p}$ devient très petit, de sorte qu'il est possible de le négliger devant $p^2\alpha - \lambda$ et l'on peut écrire

$$\frac{a_p}{a_{p-1}} = \frac{1}{\alpha - \lambda - \frac{a_{p+1}}{a_p}} \approx \frac{1}{p^2\alpha - \lambda}.$$

Nous avons calculé à titre d'exemple quelques fonctions d'onde, dont nous donnons ci-après la liste

$\alpha = 0,1$:

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}(0,40 + 0,68 \cos\theta + 0,41 \cos 2\theta + 0,18 \cos 3\theta + 0,06 \cos 4\theta + \ldots),$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}(0,30 + 0,16 \cos\theta - 0,52 \cos 2\theta - 0,61 \cos 3\theta - 0.35 \cos 4\theta - 0,13 \cos 5\theta + \ldots);$$

$\alpha = 1$:

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}(0,56 + 0,60 \cos\theta + 0,13 \cos 2\theta + \ldots).$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}(0,45 - 0,77 \cos\theta - 0,36 \cos 2\theta - 0,05 \cos 3\theta + \ldots).$$

Pour α grand, il vient en se bornant à écrire la partie principale des différents coefficients indiqués.

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left(1 - \frac{2}{\alpha}\cos\theta + \frac{1}{2\alpha^2}\cos 2\theta + \frac{9}{2\alpha^3}\cos 3\theta + \ldots\right).$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(-\frac{1}{\alpha} + \cos\theta - \frac{1}{3\alpha}\cos 2\theta + \frac{c}{\alpha^2}\cos 3\theta + \ldots\right).$$

$$\psi_{1'} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\sin\theta + \frac{1}{3\alpha}\sin 2\theta - \frac{1}{9\alpha^2}\sin 3\theta + \ldots\right).$$

Il est aisé de déduire de ces résultats la grandeur des éléments de matrice correspondant à la grandeur moment électrique, et qui régissent l'absorption et l'émission d'une onde électromagnétique dont la fréquence correspond au saut d'un niveau à l'autre du spectre d'énergie. Nous nous intéresserons en particulier à la transition $l \leftrightarrow l'$. Il vient

$$(\mu_x)_{11'} = \int_0^{2\pi} \mu\psi_1\psi_{1'}\cos\theta\, d\theta = 0,$$

$$(\mu_y)_{11'} = \int_0^{2\pi} \mu\psi_1\psi_{1'}\sin\theta\, d\theta = \frac{\mu}{\alpha}.$$

B. — Absorption d'une onde électromagnétique.

Une application numérique rapide montre que pour les intensités de champ électrique pratiquement réalisables, la transition entre les niveaux l et l' se situe dans le domaine des ondes métriques, l'absorption n'étant possible que si le champ électrique de l'onde est normal à la direction du champ $\mathcal{E}$ qui sert à orienter les rotateurs. La longueur d'onde de la radiation susceptible d'être absorbée dans la transition est donnée par la formule suivante pour α grand

$$\Lambda = \frac{ch^3}{4\pi^2 I \mu^2 \mathcal{E}^2}.$$

L'étude de l'absorption de l'onde de fréquence ν correspondante s'effectuera en partant de la formule classique (2) qui donne la probabilité $p_{11'}$ de transition du niveau l au niveau l' sous l'action du champ électrique de fréquence ν et d'amplitude $\mathcal{E}'_0$.

$$p_{11'} = 4\mu^2_{11'}\mathcal{E}'^2_0 \frac{\sin^2\left[\frac{\pi}{h}(W'_1 - W_1 - h\nu)t\right]}{(W'_1 - W_1 - h\nu)^2}. \qquad (7)$$

Nous tiendrons compte du fait que la perturbation produite par le champ oscillant se poursuit pendant l'intervalle de temps τ qui sépare deux chocs successifs et pendant lequel l'oscillateur peut être considéré comme libre. Il vient ainsi, ce temps étant très court

$$p = 4\mu^2_{11'}\mathcal{E}'^2_0 \frac{\pi^2}{h^2}\tau^2.$$

En utilisant la valeur que nous avons obtenue pour l'élément de matrice $(\mu_y)_{11'}$, nous avons

$$p = \frac{4\pi^2\mu^2}{h^2\alpha^2}\mathcal{E}'^2_0\tau^2.$$

L'énergie absorbée par les rotateurs qui se trouvent dans un parallélipipède de section 1 cm² et de côté dl compté dans le sens de propagation de l'onde a dans ces conditions pour valeur, le gaz contenant par centimètre cube n molécules dans l'état 1.

$$\mathrm{d}W = p h\nu n \rho\, \mathrm{d}l.$$

L'énergie incidente pendant ce même temps τ donnée par le vecteur de Pointing est alors

$$W = \frac{c}{4\pi}\mathcal{E}'^2_0\tau.$$

On peut dans ces conditions, calculer le coefficient d'extinction défini par la relation

$$\mathrm{d}W = -\chi W\, \mathrm{d}l,$$

ce qui conduit à

$$\chi = \frac{16\pi^3\mu^2\nu\tau n}{ch\alpha^2}.$$

Nous complèterons ce calcul en introduisant

l'expression classique de τ donnée par la théorie cinétique des gaz

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2\overline{u}\,n_0},$$

σ désigne le diamètre de collision, $\overline{u}$ la vitesse moyenne et n_0, le nombre total de molécules de gaz contenues dans un centimètre cube. Nous obtenons ainsi l'expression définitive

$$\chi = \frac{16\pi^2\mu^2 n}{\sqrt{2}\,\sigma^2\overline{u}\,\Lambda h\alpha^2 n_0}.$$

Le calcul de $\frac{n}{n_0}$ s'effectue en écrivant qu'à la température absolue T, la probabilité de trouver une molécule dans l'état d'énergie E est de la forme, chaque niveau étant double

$$p = 2A\,e^{-\frac{E}{kT}};$$

avec

$$E = E_0,\quad 4E_0,\quad \ldots,\quad p^2E_0,\quad \ldots \qquad \left(E_0 = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\right).$$

Le calcul s'effectue simplement pour $\frac{E_0}{kT}$ petit, et on est conduit à l'expression

$$\frac{n}{n_0} = \sqrt{\frac{E_0}{\pi kT}}.$$

Le coefficient d'extinction apparaît ainsi comme indépendant de n_0 donc de la pression, ce qui provient d'une compensation, la raréfaction des molécules entraînant l'accroissement du temps entre deux chocs consécutifs, partant une probabilité d'excitation accrue. En ce qui concerne l'influence de la température, on a, la pression p restant constante

$$n_0 \sim T^{-1},\qquad n \sim T^{-\frac{3}{2}},\qquad u \sim T^{\frac{1}{2}},\qquad \chi \sim T^{-1}.$$

Au point de vue expérimental, la possibilité d'observer le phénomène est liée à deux conditions :

1° *L'existence d'une bande d'absorption suffisamment étroite.* — L'expression (7) de la probabilité de transition contient le facteur

$$f = \frac{\sin^2\pi(\nu_0-\nu)\tau}{\pi^2(\nu_0-\nu)^2}.$$

Le remplacement de f par τ^2 est légitime tant que $\nu_0-\nu$ demeure suffisamment petit. Il cesse d'en être ainsi pour

$$\pi(\nu_0-\nu)\tau = \frac{\pi}{2},\qquad \text{soit}\quad \nu_0-\nu = \frac{1}{2\tau},$$

ce qui permet de définir la largeur de la bande

$$\frac{\nu_0-\nu}{\nu_0} = \frac{1}{2\tau\nu_0}.$$

Pour une espèce moléculaire donnée, cette expression est une fonction de T, $\mathcal{E}$ et de la pression p. On trouve ainsi une expression de la forme

$$\frac{\nu_0-\nu}{\nu} = \frac{Kp}{\mathcal{E}^2\sqrt{T}}.$$

2° *L'existence d'une absorption suffisante.* — L'absorption d'énergie peut être représentée comme une conductibilité du milieu compris entre les électrodes auxquelles est appliquée la tension haute fréquence, et qui peut de ce fait être considéré comme possédant la résistivité ρ de valeur

$$\rho = \frac{4\pi}{c\chi}.$$

Pour que le phénomène puisse être mis en évidence, il est nécessaire que le rapport de la résistance du condensateur ainsi constitué à sa capacitance soit suffisamment élevé; ce rapport a pour expression

$$\frac{2\pi}{\Lambda_0\chi_0} = \frac{K'T}{\mathcal{E}^2}.$$

Il est ainsi possible de discuter pour chaque espèce moléculaire les conditions d'observation du phénomène qui correspond en général à une absorption dans le domaine des ondes métriques. C'est le cas des expériences encore inédites de G. Bonjean qui ont été l'occasion de cette étude théorique.

Manuscrit reçu le 18 novembre 1949.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] WILSON E. B. — *Chem. Revs.*, 1940, **27**, 31.
[2] PAULING L. et WILSON E. B. — Introduction to quantum mechanics, 406.

SÉPARATION DES RADIATIONS DANS LE PROCHE INFRAROUGE AU MOYEN DE PRISMES
II. COMPARAISON DE LA DISPERSION DE DIVERSES SUBSTANCES

Par JEAN LECOMTE
[avec la collaboration technique de Mlles O. TALBOT et A. DELAY (1)].

Sommaire. — Comparaison, entre le visible et 3 μ environ, des dispersions spectrales du sulfure de carbone, du quartz, du sel gemme, des fluorures de lithium et de calcium. Application de la méthode aux verres d'optique, étudiés dans la première Partie; essai de classification des verres au moyen des constantes des formules de dispersion.

Lorsque l'on se propose d'effectuer un travail dans le proche infrarouge, il est très important de choisir une dispersion correcte. Cette condition se montre comme primordiale, dès que l'on désire utiliser cette région spectrale dans des buts analytiques pour compléter les résultats d'autres méthodes physiques ou physico-chimiques. En particulier, toutes les fois où il s'agit de composés organiques, l'accumulation des bandes harmoniques ou de combinaison dans le proche infrarouge oblige à travailler avec une dispersion suffisante, si l'on veut aboutir à des spectres utilisables.

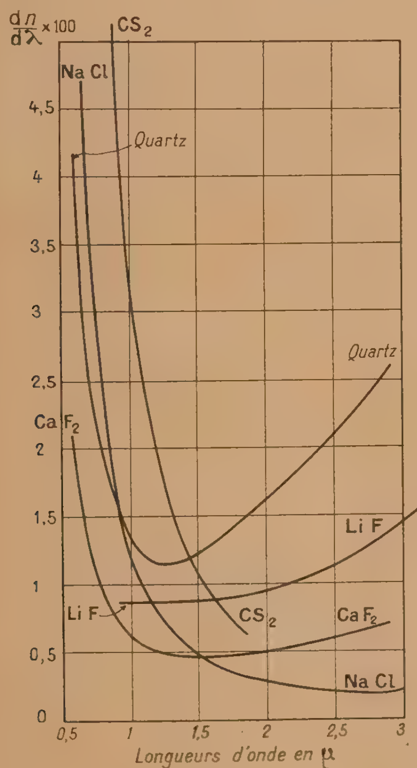


Fig. 3.

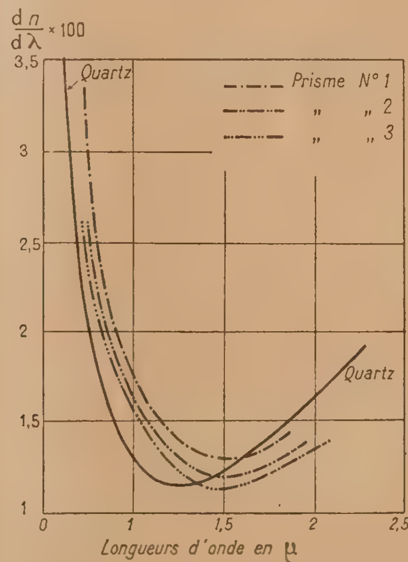


Fig. 4.

Nous allons, pour faciliter le choix de la substance dans laquelle le prisme sera taillé, représenter sa dispersion, par une courbe indiquant la variation de la dispersion avec la longueur d'onde λ; algébriquement, nous porterons $\frac{dn}{d\lambda}$ en fonction de l'indice de réfraction n.

Pour établir les courbes de la figure 3, nous avons

(1) Actuellement, Mmes Blet-Talbot et Depaigne.

pris dans la littérature les indices de réfraction du sulfure de carbone, du quartz, des fluorures de lithium et de calcium et du chlorure de sodium. (Pour ces substances à l'exception du fluorure de lithium, Coblentz a réuni [12] en tableaux les indices de réfraction). Quant à la figure 4, elle représente, sauf pour le quartz, nos déterminations personnelles. Toutes ces courbes ne sont d'ailleurs pas absolument rigoureuses, car, d'une part il faut connaître les indices de réfraction avec une grande précision, ce qui n'arrive pas toujours et, d'autre part, l'intervalle $d\lambda$ n'est pas infiniment petit comme l'exigeraient les formules mathématiques.

Courbes de la figure 3. — Déjà, il y a longtemps, Coblentz avait donné [12] une courbe pour sulfure de carbone, le quartz, la fluorine et le sel gemme dans laquelle on portait en ordonnées, relativement aux longueurs d'onde en abscisses, l'intervalle spectral (exprimé en microns) couvert dans le spectre par un récepteur de largeur donnée (dans l'espèce 4 mn d'arc). Plus récemment, N. Wright [13] a comparé, entre 2 et 4 μ, les pouvoirs dispersifs $\frac{dn}{d\lambda}$ des fluorures de lithium et de calcium. Les courbes qui donnent, suivant M. Czerny et H. Röder [14], le plus petit intervalle $\Delta\lambda$ (en μ), ou $\Delta\nu$ (en cm^{-1}), résoluble avec un prisme de 5 cm de base, sont très commodes, mais ne s'appliquent pas au proche infrarouge.

Malgré ces résultats antérieurs, notre synthèse, représentée par la figure 3, présente une utilité certaine, comme nous allons essayer de le montrer.

Les courbes de dispersion, donnant l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde et, mieux encore, les représentations, analogues à celles de Coblentz, indiquent immédiatement les régions de meilleure utilisation pour chaque substance. Mais l'échelle que nous avons adoptée $\left(\frac{dn}{d\lambda}\right.$ en fonction de $\left.n\right)$, conduit non seulement à trouver les minima de dispersion bien connus (quartz vers 1,25 μ, fluorine vers 1,5 μ, chlorure de sodium vers 2,75 μ), mais elle permet de connaître, pour une longueur d'onde donnée, immédiatement le rapport approximatif de la dispersion entre deux substances. Ainsi, pour 1,5 μ, la fluorine et le sel gemme sont à peu près équivalents, le fluorure de lithium disperse 1,8 fois plus, le sulfure de carbone environ 2,2 fois plus et le quartz 2,5 fois plus.

On peut aller plus loin en déterminant, au moyen de nos graphiques, le plus petit intervalle spectral $\Delta\lambda$ que l'on peut séparer théoriquement avec un prisme de longueur de base b quelconque. On a, en effet

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = b\,\frac{dn}{d\lambda}.$$

Ainsi, en utilisant des unités convenables, pour un prisme de base $b = 5$ cm et une longueur d'onde de 2 μ, on calcule les nombres suivants :

	$\frac{dn}{d\lambda}$.	$\Delta\lambda$ (μ).
Chlorure de sodium......	0,3	0,013
Fluorure de calcium......	0,5	0,008
» de lithium......	0,95	0,004
Quartz...................	1,63	0,0024

Courbes de la figure 4. — Elles sont relatives aux verres 1, 2 et 3 ainsi qu'au quartz. Avec les verres 4, 5, 6, on aurait obtenu des résultats analogues : ce qui nous a dispensé de les représenter.

D'une manière générale, les courbes apparaissent assez analogues dans leur allure. Nous arrivons aussi à la même conclusion si l'on trace, par exemple, les courbes relatives au flint extra-dense, étudié par Mme Ramadier [9], ou les verres 12 LF ou 15 LF examinés par Herzberger [8]. Il existe toujours un minimum de dispersion, situé généralement entre 1,4 et 1,6 μ, c'est-à-dire notablement déplacé par rapport à celui du quartz.

La valeur de $\frac{dn}{d\lambda}$, qui correspond à ce minimum, varie un peu d'un verre à l'autre. Plus elle est basse, et plus il faudra faire de réserves sur l'utilisation du verre correspondant.

Du point de vue analytique, le fait que la dérivée $\frac{dn}{d\lambda}$ présente un minimum exige que la dérivée seconde $\frac{d^2n}{d\lambda^2}$ s'annule en ce point, ce qui signifie que la courbe de dispersion de n, en fonction de λ, possède un point d'inflexion. Celui-ci avait déjà été signalé antérieurement par plusieurs auteurs, mais notre représentation permet de le mettre en évidence avec beaucoup plus de précision.

La présentation que nous donnons permet, exactement comme pour les substances de la figure 3, de se faire une idée de l'efficacité dispersive des différents verres. Nous nous bornerons d'ailleurs à quelques remarques.

Le quartz est généralement donné comme fort intéressant à utiliser dans le proche infrarouge. Néanmoins, les verres 1, 2, 3 se montrent, jusque vers 1,3 ou 1,5 μ, nettement meilleurs que le quartz.

Dans le tableau suivant, nous avons réuni les dispersions partielles des différents prismes nos 1 à 6, ainsi que les constantes K et A de la formule de Ketteler-Helmholz (II). Les prismes sont classés par ordre décroissant d'indice de réfraction pour la raie D.

On constate ainsi que les dispersions dans l'infrarouge ne suivent pas toujours celles du spectre visible. Par conséquent, avec des prismes d'indice faible, les résultats ne sont pas nécessairement plus mauvais qu'avec des prismes à indice élevé.

D'autre part, la constante K diminue quand la dispersion $n_D - n_{2,3\mu}$ décroît, et aussi quand l'in-

dice n_D devient plus faible (passage du prisme 1 au prisme 6). Par contre, la constante A suit une variation qui ne présente pas aussi complètement cette régularité.

Dispersions partielles $\times 10^4$.	N° des prismes. 1.	2.	3.	4.	5.	6.
$n_D - n_{2,3\mu}$	319	293	281	274	277	272
$n_D - n_{1\mu}$	123	105	109	100	109	94
$n_{1\mu} - n_{2,3\mu}$	196	188	172	174	168	178
K	0,0127873	0,0105947	0,0103093	0,0099556	0,0098345	0,0095953
A	0,0147319	0,0130223	0,0129452	0,0115765	0,0118010	0,0099563

Ce travail a été exécuté au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne. Nous prions M. le doyen J. Cabannes d'agréer nos sincères remerciements pour l'intérêt constant qu'il ne cesse de nous prodiguer. Notre gratitude va aussi à M[lles] Talbot et Delay pour leur aide très efficace dans la partie expérimentale.

Manuscrit reçu le 20 juillet 1949.

BIBLIOGRAPHIE.

[12] Coblentz W. W. — Infrared transmission and refraction date of standard lens and prism material. *Bull. of Stand.*, 1920, **16**, 701-715; *Sci. Papers* n° 401.

[13] Wright N. — The lithium fluoride prism in infrared spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 1944, **15**, 22-27.

[14] Czerny M. et Röder H. — Fortschritte auf dem Gebiete der Ultrarottechnik. *Ergeb. exakt. Naturwiss.*, 1938, **17**, 70-107.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM TOME XI, FÉVRIER 1950, PAGE 69.

ÉMISSION DE L'OXYGÈNE DILUÉ DANS UNE ATMOSPHÈRE DE XÉNON

Par M[me] Renée HERMAN et Louis HERMAN.

Sommaire. — Lorsque l'oxygène est dilué dans une atmosphère de xénon, de remarquables modifications apparaissent dans les spectres de O_2 et de $O\ I$. Certaines émissions présentent une phosphorescence de longue durée. Elles résultent probablement de réactions photochimiques qui s'opèrent dans le gaz, soit entre les atomes métastables d'oxygène neutre, soit entre les atomes d'oxygène et de xénon. On discute les divers mécanismes d'excitation susceptibles d'expliquer les observations.

De nombreux travaux ont déjà été consacrés à l'étude de l'atome et de la molécule d'oxygène. Cet élément joue un rôle important dans la formation des couches ionisées de l'atmosphère supérieure et dans l'émission lumineuse observée dans les aurores et le ciel nocturne. Pour ces raisons, son spectre mérite une attention particulière et d'autres travaux seront encore nécessaires pour élucider certaines particularités demeurées inexplicables à ce jour. L'expérience montre, par exemple, qu'il est relativement difficile d'observer l'émission de la molécule neutre, alors que le spectre d'absorption est très développé. On n'a pas réussi, jusqu'ici, à observer les bandes de Herzberg en émission, alors qu'elles sont connues en absorption. Ce comportement semble en contradiction avec celui des bandes de Vegard-Kaplan de l'azote, que l'on observe facilement en émission et difficilement en absorption. Dans les deux cas, il s'agit d'une transition interdite et il y a intérêt, pour augmenter l'intensité relative des systèmes interdits, à diluer le gaz excité dans un gaz inerte, afin de réduire le plus possible l'effet de désactivation par choc, particulièrement important pour les états à longue durée de vie. Toutefois, cet effet n'est pas le seul : on constate, d'une part, un effet spécifique de chaque gaz rare et de ses états atomiques métastables et, d'autre part, une affinité chimique entre l'atome excité du gaz rare

et celui de l'oxygène. L'objet du présent travail est d'exposer les résultats obtenus jusqu'ici pour l'oxygène dilué dans une atmosphère de xénon. Ce gaz a été choisi de préférence aux autres, l'expérience nous ayant montré que l'action du gaz est d'autant plus sensible que son poids atomique est plus élevé.

Dispositif expérimental. — Le dispositif expérimental a été décrit précédemment. L'appareil à décharge (*fig.* 1) se compose essentiellement d'un tube de pyrex T long de 150 cm et de 3 cm de diamètre. Pour la purification, une ampoule B a été fixée à ce tube; elle contient deux électrodes de magnésium, assez rapprochées l'une de l'autre. L'oxygène est obtenu par décomposition du permanganate de potassium contenu dans les tubulures latérales C_1 et C_2. Les tubulures C_3 contiennent de l'anhydride phosphorique destiné à enlever les traces de vapeur d'eau. Le tube est d'abord vidé soigneusement, puis rempli de xénon sous une pression de 10 mm de mercure environ. Son spectre d'émission est alors examiné dans le visible et dans l'ultraviolet : s'il montre la présence d'impuretés, principalement azote ou vapeur d'eau, on fait passer une décharge condensée à travers l'ampoule B pendant 30 mn et l'on examine à nouveau le spectre. Si le gaz n'est pas suffisamment pur, l'opération ci-dessus est renouvelée jusqu'à ce que l'émission se compose exclusivement des raies de X*e* et d'un fond continu. On ajoute alors une petite quantité d'oxygène par décomposition thermique du permanganate de potassium.

Spectres d'émission. — On est étonné de ne retrouver dans ce spectre aucun des systèmes connus de la molécule d'oxygène, alors que le spectre de xénon reste inchangé. Le spectre atomique O *I* se manifeste surtout par la présence de raies interdites 5 577,4 Å ($^1S_0$—$^1D_2$) et 2 972,3 Å ($^1S_0$—$^3P_1$).

Système vert de l'oxygène. — Dans le vert et le jaune, on observe un spectre d'émission bien développé et très intense. C'est ce système qui donne la coloration verte à la décharge. Il a été découvert en 1946 par R. Herman [1] et indépendamment par Kenty, Aicher, Nell, Poritsky et Paolino [2]. Les bandes individuelles sont dégradées vers le rouge. Dans le tableau I figurent les longueurs d'onde des têtes de bandes, ainsi que leur classification. Dans l'ensemble, les têtes sont mal définies et la précision des mesures est de l'ordre de 1 à 2 Å seulement. Une tentative a été faite pour résoudre les bandes individuelles. Dans ce but, nous avons effectué une pose de 20 h avec un spectrographe à trois prismes ouvert à $\frac{f}{20}$ et donnant une dispersion de 13 Å : mm vers 5 500 Å. La figure 2 reproduit un enregistrement microphotométrique du début de ce système.

Tableau I.

v''.	v'. 0.	1.	2.	3.	4.
0...	–	–	5001,9	4978,9	4961,3
1...	5149,9	5113,7	5084,9	5061,2	
2...	5230,0	5193,2	5163,3		
3...	5305,9	5268,0			
4...	5376,8	–	–		

On constate qu'avec cette dispersion les bandes ne sont pas résolues. En même temps, les têtes des bandes s'étalent et leur repérage est encore plus malaisé.

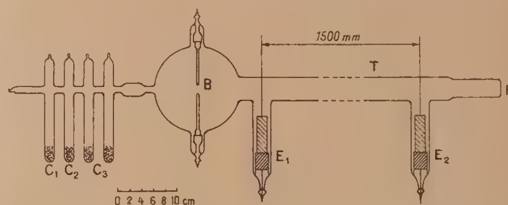


Fig. 1. — Schéma du tube à décharge employé.
L'échelle est respectée, sauf pour la longueur du tube qui est de 150 cm. Le tube T est normalement alimenté par un courant passant entre les électrodes E_1 et E_2. Il est photographié à travers la fenêtre en quartz fondu F fixée à T par l'intermédiaire d'un raccord quartz-pyrex. Les autres détails, ainsi que le mode opératoire, sont décrits dans le texte.

L'analyse de ce système montre qu'il est étroitement lié à la raie aurorale 5577,4 Å ($^1S_0$ — $^1D_2$) de O*I*. En effet, on peut évaluer approximativement les énergies de dissociation des niveaux supérieur et inférieur et trouver ainsi la raie atomique correspondant à la transition limite entre les molécules dissociées. La longueur d'onde trouvée se situe tout près de la raie ci-dessus. Elle est effectivement présente sur nos clichés avec une grande intensité, comme on le voit sur les enregistrements microphotométriques des figures 2 et 3.

Une bande analogue, mais beaucoup moins intense a été trouvée précédemment dans un mélange d'argon et d'oxygène [3]. Ce résultat a été confirmé récemment par Vegard qui semble ignorer ce travail [4]. L'intérêt de ces bandes réside dans ce qu'elles permettent de jeter un jour nouveau sur les expériences effectuées, il y a une vingtaine d'années, sur l'origine de l'émission de la raie verte des aurores. Cet auteur a étudié l'émission d'un mélange solidifié d'azote et de gaz rare bombardé par les rayons cathodiques et il a trouvé effectivement une bande étroite au voisinage de 5577 Å qu'il attribua à l'émission de l'azote solide. L'identi-

fication par Mc Lennan de la radiation verte de l'aurore à la transition interdite de l'oxygène a conduit à rejeter l'hypothèse de Vegard. Le résultat trouvé par lui s'explique donc par le fait que l'azote employé contenait des traces d'oxygène et que l'émission observée était une bande due à une molécule formée d'un atome d'oxygène et d'un atome de gaz rare.

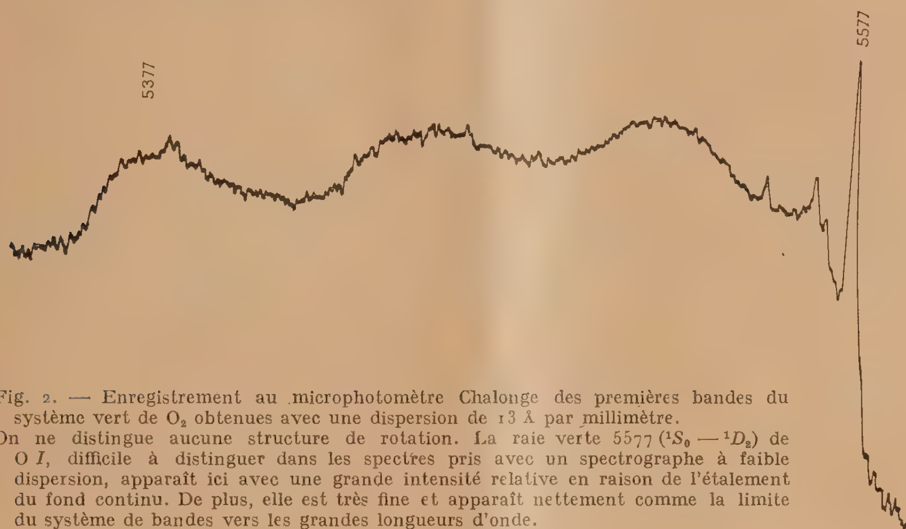


Fig. 2. — Enregistrement au microphotomètre Chalonge des premières bandes du système vert de O_2 obtenues avec une dispersion de 13 Å par millimètre.
On ne distingue aucune structure de rotation. La raie verte 5577 ($^1S_0 - {}^1D_2$) de O *I*, difficile à distinguer dans les spectres pris avec un spectrographe à faible dispersion, apparaît ici avec une grande intensité relative en raison de l'étalement du fond continu. De plus, elle est très fine et apparaît nettement comme la limite du système de bandes vers les grandes longueurs d'onde.

Fig. 3. — Enregistrement microphotométrique du système vert de l'oxygène.
Spectre obtenu avec un spectrographe à deux prismes de Krüss ayant une dispersion de 120 Å par millimètre vers 5000 Å. On reconnaît la dégradation des bandes vers les grandes longueurs d'onde. La raie 5577 Å n'est pas aussi nettement séparée que sur la figure 2.

Cette bande est inexistante dans l'hélium, très faible dans l'argon et extrêmement intense dans le xénon. Il semble donc que la molécule mixte soit d'autant plus stable que le poids moléculaire du

gaz rare est plus grand. L'étude de la phosphorescence montre que cette stabilité concerne plutôt l'état supérieur excité que l'état inférieur.

Le système vert, observé dans le xénon, est émis en phosphorescence avec une grande intensité. Dans certaines conditions expérimentales, sa durée dépasse plusieurs secondes, lorsque la décharge est intense. Il est aisé de mettre cette phosphorescence en évidence à l'aide du phosphoroscope de P. Lejay [5]. La reproduction de la figure 4 montre l'aspect du spectre D émis pendant la décharge; il peut être comparé à l'émission P pendant la phosphorescence. On constate que l'intensité de certaines raies de Xe varie notablement, c'est le cas des raies 6318,1 ($2p_8 - 6d'_4$); 4193,5 ($1s_5 - 4U$); 3950,9 ($1s_5 - 4p_6$), ..., alors que les raies 4671,2 ($1s_5 - 3p_8$); 4624,3, 4501,0 ($1s_5 - 2p_2$),..., varient beaucoup moins. Ceci est conforme à la théorie de la recombinaison entre les ions et les électrons : les premières raies sont relatives aux niveaux inférieurs de l'atome alors que les secondes concernent des niveaux plus élevés dont la population est enrichie pendant la recombinaison. L'intensité du système vert varie peu avec l'intensité du courant électrique, de même que la répartition des bandes dans les séquences, et il est très probable que l'émission ne résulte, ni d'une excitation électronique, ni d'une émission par recombinaison ionique, mais s'effectue à la suite d'une recombinaison atomique. L'énergie de dissociation du niveau inférieur, déduite de l'analyse des bandes de vibration, est environ 0,23 eV; celle du niveau supérieur est trouvée égale à environ 0,05 eV. La longue durée de la phosphorescence proviendrait donc de la longue durée de vie de l'état supérieur de l'atome O ($^1S_0$) et de l'instabilité du niveau moléculaire supérieur qui est formé par choc atomique seulement.

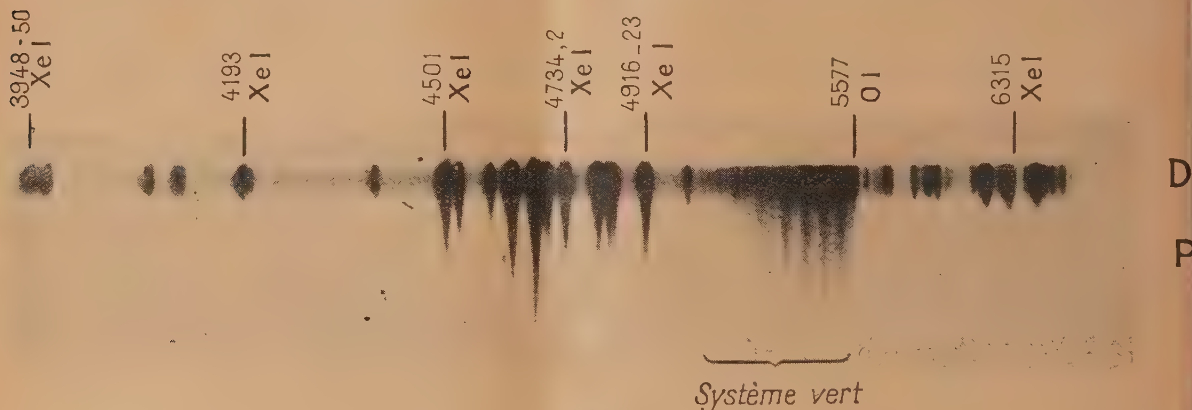


Fig. 4. — Spectre de décharge et de phosphorescence du système vert.

Il a été obtenu par une seule photographie en projetant l'image du tube à décharge sur la fente du spectrographe. La partie D correspond au temps pendant lequel la décharge a passé et la partie P à l'émission lorsque les oscillations électriques ont cessé de traverser le gaz. Le fond continu, superposé aux bandes, rend plus difficile la comparaison entre D et P.

En dehors du système ci-dessus, on trouve une bande dégradée vers le violet dont la tête est située vers 5673 Å. Cette bande fait probablement partie d'un autre système.

Bandes ultraviolettes. — Dans l'ultraviolet proche on trouve de nombreuses bandes plus ou moins larges et diffuses. Pour les faibles pressions partielles de l'oxygène, on ne trouve pas de structure de rotation à l'intérieur de ces bandes. Par contre, lorsque la concentration relative de O_2 augmente, on distingue nettement dans certaines bandes, comme 3080 et 2930 Å, une structure de rotation. En dehors de ces bandes et des raies de xénon, on trouve, lorsque la pression de l'oxygène n'est pas trop élevée, une intense raie fine à 2972 Å, raie transaurorale ($^1S_0 - {}^3P_1$) de O I qui a déjà été observée dans l'oxygène dilué dans une atmosphère d'argon [3]. Comme dans le cas de l'argon, le fond continu émis par le gaz rare gêne considérablement l'observation de cette raie. Lorsque la pression de l'oxygène augmente, les émissions continues finissent par la recouvrir entièrement. L'enregistrement microphotométrique de la figure 5 illustre l'importance de cette raie dans les conditions les plus favorables.

Bande à 2 430 Å. — Après le système vert, c'est la bande la plus intéressante. Elle est très étendue et son observation est limitée seulement par la transparence de l'optique en quartz. Du côté des

grandes longueurs d'onde elle diminue très brusquement vers 2430 Å, comme on peut le voir sur la reproduction de la figure 6, où ce spectre est accompagné d'un spectre de comparaison (fer). Cette

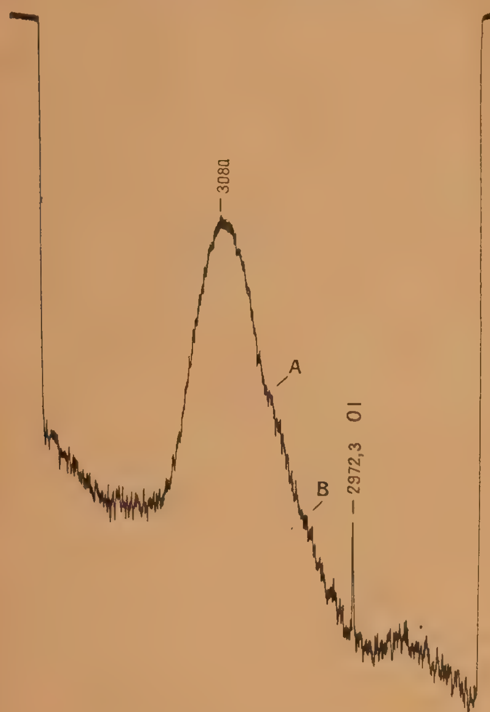


Fig. 5. — Enregistrement microphotométrique de la bande 3080 Å et de la raie 2972,3 Å ($^1S_0 - {}^3P_1$) de O *I*. La bande est dégradée vers le violet. Du côté des grandes longueurs d'onde, on reconnaît deux inflexions, correspondant probablement à deux autres bandes différentes (*A* et *B*).

limite est remarquable par le fait que l'énergie correspondante est égale à l'énergie de dissociation de l'oxygène au niveau fondamental, à 0,01 eV près. Cette limite a déjà été observée par Herzberg en absorption; elle correspondrait à la dissociation de l'état supérieur dans le système $X^3\Sigma_g^- \rightarrow C^3\Sigma_u$ [6]. L'interprétation la plus plausible est que le rayonnement absorbé au-dessous de 2430 Å dissocie la molécule O_2 en deux atomes $O(^3P)$, qui se séparent avec une énergie cinétique de translation correspondant à la différence entre l'énergie effectivement absorbée et la chaleur de dissociation. Dans cette hypothèse, les deux états, inférieur et supérieur, se dissocieraient en deux atomes $O(^3P)$ au niveau fondamental. A partir de ces atomes on peut, en principe, obtenir, suivant Mulliken [7], jusqu'à 18 états moléculaires plus ou moins stables et entre ces états des transitions permises peuvent avoir lieu en nombre également élevé, comme $^1\Sigma_u^- - {}^1\Sigma_g^+$; $^1\Pi_u - {}^1\Sigma_g^-$; $^1\Pi_u - {}^1\Pi_g$; $^3\Pi_u - {}^3\Sigma_g^-$; $^3\Pi_u - {}^3\Pi_g$; $^3\Delta_u - \Pi_g$; $^5\Pi_u - {}^5\Sigma_g^+$; $^5\Pi_u - {}^5\Pi_g$; $^5\Delta_g - {}^5\Pi_u$, etc. Or, en émission, aucune de ces transitions n'est connue en dehors du système de Schumann-Runge $B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$; en absorption, les systèmes identifiés appartiennent à des transitions interdites. Il est possible que la plupart des états ci-dessus aient des courbes de potentiel sans minimum marqué, caractéristiques des états instables. L'émission continue correspondante serait alors située au-dessous de 2430 Å, limite de la dissociation de O_2 en $O(^3P) + O(^3P)$. L'absorption importante observée à la limite des bandes de Herzberg pourrait provenir de la superposition de plusieurs des transitions ci-dessus.

Une telle interprétation, quoique fort séduisante, se heurte à quelques difficultés. Remarquons, tout d'abord, que cette émission n'est pas observée en présence d'autres gaz rares, comme l'hélium et l'argon ni dans l'oxygène pur. On ne peut expliquer l'absence de ce spectre dans ce dernier cas par la désactivation par chocs sur les molécules non excitées de O_2, la dilution dans un gaz inerte, autre que le xénon, ne modifiant pas sensiblement ce spectre moléculaire.

D'autre part, on trouve, du côté des courtes longueurs d'onde, à l'intérieur de la bande continue, des fluctuations d'intensité difficiles à pointer avec précision, d'une part, à cause de leur caractère diffus et, d'autre part, en raison de la variation très rapide du noircissement de la plaque photographique dans cette région spectrale. Les longueurs d'onde approchées des maxima d'émission sont indiquées dans le tableau II.

Pour le niveau inférieur $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, on a

$$\omega_e = 1580 \text{ cm}^{-1}.$$

Dans le processus



$$O(^3P) + O(^3P) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-),$$



Fig. 6. — Bande continue s'étendant vers les courtes longueurs d'onde à partir de 2430 Å. A l'extrémité ultraviolette on peut distinguer quelques fluctuations diffuses.

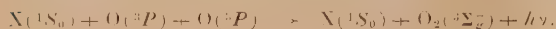
les fluctuations ci-dessus pourraient donc correspondre aux niveaux de vibration de l'état supérieur. Ces faibles valeurs de ω s'accorderaient avec la structure diffuse du système. Les différences $\Delta\nu$ en nombres d'onde des bandes successives présentent une marche assez irrégulière provenant de la précision médiocre qu'il est possible d'obtenir. Il semble toutefois certain que ω diminue vers les courtes longueurs d'onde. Le fait que la totalité du spectre d'émission est située du côté des courtes longueurs d'onde de la limite de dissociation, montre que la courbe de potentiel peu stable du niveau supérieur se trouve entièrement au-dessus de la droite $O(^3P) + O(^3P)$; pour pouvoir se dissocier en deux atomes normaux elle devrait présenter un minimum et un maximum et se composer, en réalité, de deux tronçons appartenant à deux courbes de potentiel différentes : la partie gauche appartenant à la courbe plus stable et la partie droite à la courbe moins stable, le raccordement se faisant à l'endroit de l'intersection des deux courbes. Cette forme de courbe de potentiel se manifeste assez rarement parmi les molécules diatomiques.

Tableau II.

Longueurs d'onde des fluctuations observées en émission.

λ (en Å).	ν (en cm⁻¹).	Δν (en cm⁻¹).
2284	43769	
		426
2262	44195	
		474
2238	44669	
		403
2218	45072	
		368
2200	45440	
		354
2183	45794	
		338
2167	46132	
		300
2153	46432	
		326
2138	46758	

Il n'est donc nullement exclu que l'on ait, en réalité, affaire à l'émission d'une molécule triatomique formée d'un atome de xénon et d'une molécule d'oxygène, suivant le processus



$$X(^1S_0) + O(^3P) + O(^3P) \rightarrow X(^1S_0) + O_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu.$$

Le rôle de l'atome de xénon serait seulement catalytique. Comme l'un de nous l'avait signalé dans une Note précédente, il aurait pour effet d'augmenter la durée de vie des atomes métastables et de permettre ainsi leur recombinaison, avec émission de bandes inobservables dans les conditions habituelles [8].

Du côté des grandes longueurs d'onde, on trouve une bande large, étalée sur plus de 200 Å et qui semble apparentée à la bande 2430 Å mais beaucoup moins intense. Elle est dégradée vers le violet, sans structure, et son maximum d'intensité est à 2620 Å. Pour cette bande nous ne proposons actuellement aucune interprétation. Elle ne correspond pas au processus



$$O(^3P) + O(^3P) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g^-, v'' = 1),$$

car, dans ce cas, elle devrait être située vers les longueurs d'onde plus courtes.

Bande à 3 080 Å. — Sous une faible pression partielle d'oxygène, cette bande est la plus intense après la bande à 2430 Å. Elle est très diffuse et ne montre pas de structure de rotation. Elle est alors accompagnée de la raie transaurorale 2 972,3 Å ($^1S_0$—$^3P_1$) de O*I*, comme on le voit sur la figure 5. Cette raie disparaît lorsque la pression de l'oxygène augmente; ceci est dû, au moins en partie, à l'augmentation du fond continu. En même temps, d'autres bandes apparaissent dont l'intensité augmente de plus en plus par rapport à 3080 Å.

Remarquons tout de suite que cette bande, ainsi que les suivantes, peut fort bien provenir d'impuretés contenues dans le xénon. Ce gaz est, en effet, facile à liquéfier et il peut entraîner avec lui des impuretés organiques. Aussi, peut-on se demander si cette bande n'appartient pas au spectre du groupement OH des composés organiques signalés récemment [9].

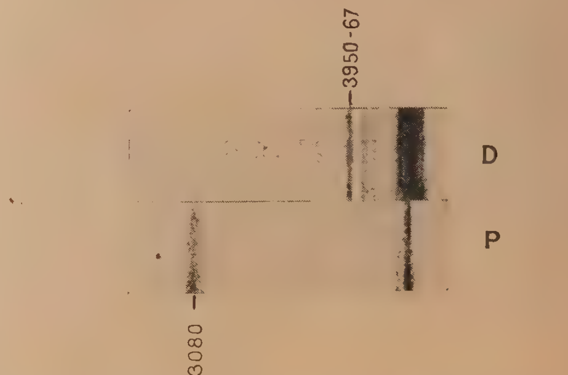


Fig. 7. — Spectre de décharge (*D*) et de phosphorescence (*P*) de la bande ultraviolette 3080 Å. Celle-ci est de faible intensité par rapport aux raies violettes du xénon pendant la décharge. Par contre, en phosphorescence, la bande 3080 Å a une intensité globale plus grande.

Cette bande ressemble au système vert par son importante phosphorescence. Elle a été examinée avec le dispositif habituel et le phosphoroscope de P. Lejay. Comme appareil dispersif nous avons utilisé un spectrographe à grande ouverture relative du modèle Arnulf-Lyot [10]. Cet appareil n'est pas stigmatique et il n'est pas possible d'obtenir de spectres dans le genre de celui reproduit figure 4; en particulier, on ne peut pas observer de façon

continue, sur un seul spectre, les modifications qui s'opèrent au moment de la coupure du courant. Nous avons donc été conduits à comparer les deux spectres obtenus, d'une part, pendant la décharge et, d'autre part, en phosphorescence, après la coupure des oscillations électriques. Le résultat est illustré par la reproduction de la figure 7, où l'on peut comparer les deux spectres ci-dessus. On constate qu'ils sont identiques qualitativement mais, qu'en phosphorescence, l'intensité relative de la bande 3080 Å est beaucoup plus grande que pendant la décharge.

Bande à 2 930 Å. — Cette bande est relativement de faible intensité par rapport à la précédente pour les faibles pressions partielles d'oxygène, mais elle prend une importance prépondérante lorsqu'on ajoute de plus en plus d'oxygène. Elle montre alors nettement une structure comme on peut le voir sur l'enregistrement microphotométrique de la figure 8. La dispersion employée est insuffisante pour permettre une analyse de cette structure. Son apparition, lorsque la pression augmente, provient très probablement de ce que la tension d'allumage et le courant de décharge augmentent en même temps. Les températures de vibration et de rotation augmentant, le système est plus développé et la structure apparaît loin de la tête, où les raies et bandes sont moins serrées.

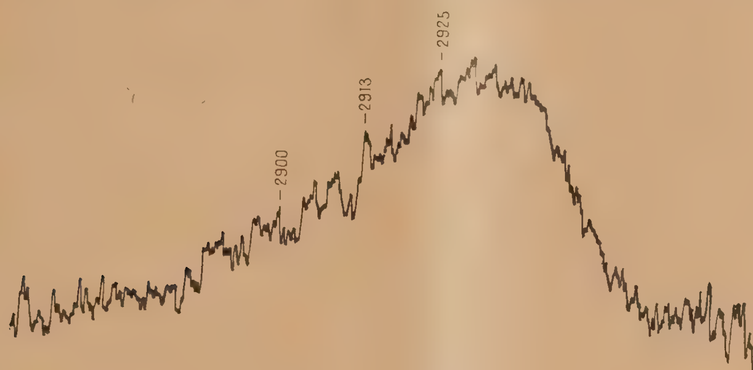


Fig. 8. — Enregistrement au microphotomètre de la bande 2930 Å. On reconnaît du côté des courtes longueurs d'onde, une structure de rotation assez marquée et une dégradation vers le violet.

Bandes situées entre 3 150 et 3 660 Å. — Dans cette région spectrale apparaît, surtout sous un régime poussé et de fortes pressions partielles de O_2, un ensemble de bandes, mieux définies que les précédentes, pour lesquelles nous ne sommes pas en mesure de proposer actuellement d'interprétation satisfaisante. Son aspect est illustré par la reproduction de la figure 9. On voit que les bandes sont en partie recouvertes d'un fond continu. Elles sont dégradées vers le rouge du côté des courtes longueurs d'onde et vers le violet du côté des grandes longueurs d'onde. Au milieu du système on ne reconnaît pas de dégradation marquée. Dans le tableau III nous indiquons les longueurs d'onde

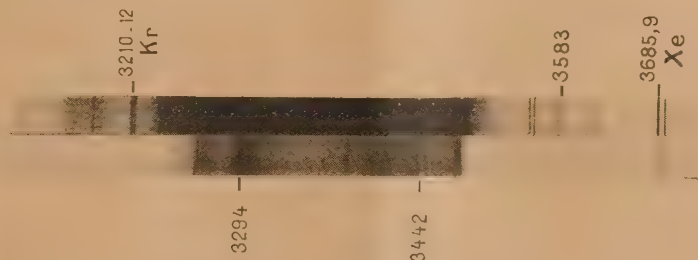


Fig. 9. — Reproduction du spectre de bandes situé entre 3200 et 3700 Å. Les deux spectres correspondent à deux poses différentes. On reconnaît la dégradation vers le violet des bandes situées à l'extrémité rouge. Certaines raies que l'on distingue à l'intérieur du système sont dues à Kr *I*.

des principaux maxima observés. R indique que la bande est dégradée vers le rouge et V vers le violet.

TABLEAU III.

Lougueurs d'onde des maxima d'intensité.

(3157)	3249 R	(3403)	3548 V
3168 R	3264 R	3442 V	3583 V
3183 R	3292 R	(3459)	3620 V
3188 R	3294 R	3473 V	3661 V
3231	(3361)	3481 V	

Comme nous l'avons déjà indiqué à propos de la bande 3080 Å, l'identité de la molécule émettrice n'est pas sûre. Ce qui semble à peu près certain, c'est qu'il s'agit d'un composé contenant de l'oxygène. L'aspect des bandes ne paraît pas compatible avec celui que donnerait une molécule diatomique stable. Parmi les molécules triatomiques, nous avons examiné les analogies possibles avec CO_2. On peut relever, en effet, de nombreuses coïncidences avec les bandes ultraviolettes de ce composé, par contre, nombreuses sont également les bandes intenses qui ne figurent pas dans notre spectre. Nous avons recherché également si l'émission de O_3 pouvait jouer un rôle ici. Les bandes de O_3 ont été mesurées en émission par Johnson [11]. Malgré quelques coïncidences, on ne peut les retenir, à moins d'admettre une répartition tout à fait particulière dans les séquences. Remarquons toutefois que les bandes observées ici peuvent, en partie, être classées dans un schéma de vibration permettant de mettre en évidence les fréquences de vibration observées par Jakowlewa et Kondratjew [12]. Ceci est particulièrement net du côté des grandes longueurs d'onde, où les quatre bandes successives :

λ (en Å).	ν (en cm^{-1}).	Δν observé (en cm^{-1}).	Δν (Jakow.-Kondr.) (en cm^{-1}).
3661...	27307		
		309	305
3620...	27616		
		286	290
3583...	27902		
		275	275
3548...	28177		

montrent des différences de nombres d'onde correspondant à $v = 1, 2, 3, 4$ dans la formule de Kondratjew.

Manuscrit reçu le 29 juillet 1949.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] HERMAN R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222**, 492.

[2] KENTY C., AICHER J. O., NOEL E. B., PORITSKY A. et PAOLINO V. — *Phys. Rev.* 1946, **69**, 36.

[3] HERMAN L. et HERMAN R. — *Annales de Géophysique*, 1944, **1**, 165.

[4] VEGARD L. et KVIFTE G. — *Nature*, London, 1948, **162**, 967.

[5] LEJAY P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1945, **220**, 69.

[6] HERZBERG G. — *Naturwissenschaften*, 1932, **20**, 577. — CHALONGE D. et VASSY E. — *Revue d'Optique*, 1934, **13**, 113.

[7] MULLIKEN R. S. — *Review of Modern Physics*, 1932, **4**, 28.

[8] HERMAN R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 381.

[9] ANSLOW G. A., HSI-TEH HSIEH et SHEA R. C. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 426.

[10] ARNULF A. et LYOT B. — *C. R. Acad. Sc.*, 1935, **201**, 1480. — ARNULF A. — *Ann. Astroph.*, 1943, **6**, 21.

[11] JOHNSON R. C. — *Proc. Roy. Soc.*, 1924, **105** A, 683.

[12] JAKOWLEWA A. et KONDRATJEW V. — *Physik. Zeits. der Sowjetunion*, 1932, **1**, 471.

SUR LE PHÉNOMÈNE DES ACTIVITÉS SINGULIÈRES PROVOQUÉES PAR LES DEUTONS DANS LA MASSE DE L'ARGENT

Par Mlle C. CHAMIÉ.
Institut du Radium.

Sommaire. — En bombardant la surface de l'argent (et Au) par les deutons (6,5 MeV) on observe dans la masse du métal deux phénomènes distincts : 1° le phénomène de transmutation classique formant du cadmium et diminuant rapidement avec la profondeur et, 2° un phénomène nouveau donnant lieu à des activités singulières et qui, au lieu de diminuer, passe par un maximum vers la fin du parcours des deutons. Un procédé expérimental est proposé pour déterminer le parcours R des deutons. Au delà du parcours, dans une deuxième région jusqu'à $4R$, des activités singulières analogues ont été observées et semblent être dues au même phénomène, mais provoqué par les protons. Une hypothèse de travail a été faite pour interpréter ce phénomène.

1. Introduction. — Nous avons observé avec Mlle H. Filçakova [1] qu'après avoir irradié la surface d'un métal par les deutons (1), les courbes de décroissance se déforment avec la profondeur et mettent en évidence des activités singulières de courtes périodes et qu'à des profondeurs au delà du parcours des deutons, des activités sont encore décelables et passent par des maxima d'intensité pour l'or. Ces observations ouvrent un champ d'étude de deux régions consécutives, dont la première est limitée au parcours des deutons R et la deuxième s'étend au delà du parcours jusqu'à environ $4\,R$.

Une étude plus approfondie de l'argent a été entreprise. Pour chaque expérience on employait de l'argent vierge qui n'avait jamais servi et le support sur lequel les lames étaient fixées pendant l'irradiation était recouvert d'une lame épaisse d'argent. On commençait les mesures quand l'activité connue de 2,3 mn était pratiquement annulée. Avec Mmes H. Faraggi et B. Marques [2] nous avons fait une étude chimique des activités et nous sommes arrivées au résultat suivant : *les activités singulières se séparent toujours avec* AgCl en présence d'autres entraîneurs, donc elles appartiennent au type chimique de l'argent, tandis que l'activité normale de la réaction (d, $2n$) est due à la formation du ${}^{107}_{48}$Cd (6,7 h). D'autre part, avec Mme H. Faraggi et R. Nataf [3] nous avons exploré la deuxième région : la plaque photographique y a décelé la *présence des protons* et les mesures des activités et des absorptions ont mis en évidence *deux maxima* avec formation du ${}^{107}_{48}$Cd (6,7 h) par résonance suivant la réaction (p, n).

En complétant ces expériences j'ai pu me rendre compte que les couches des minima d'intensité de la deuxième région qui sont situées entre les maxima et qui sont environ dix fois moins actives, *ne contiennent pas de cadmium mais uniquement des activités singulières* analogues à celles de la première région et qu'on trouve partout jusqu'à extinction complète de l'activité. Les activités singulières dans la deuxième région présentent également des couches de maxima qui coïncident parfois avec les couches des maxima du cadmium, ce qui devra être étudié avec plus de détail.

Dans la première région, le seul maximum que nous avons observé sur une dizaine d'expériences appartient à la quatrième lame (0,06 mm de profondeur, 63 mg : cm^2) dont le courant d'ionisation, mesuré 15 à 25 mn après la sortie des lames du cyclotron, a toujours été plus intense que pour la troisième lame. La lame du maximum donne des activités singulières (périodes de l'ordre de 6 mn, 11 mn, 35 mn, rayons β durs, rayons γ observables encore à travers 0,3 mm Pb) ainsi qu'une activité normale faible due au Cd (6,7 h). *Le maximum de la première région est dû aux activités singulières* et non au cadmium.

2. Séparation des deux phénomènes dans la première région. — Dans cette région où agissent les deutons, nous sommes en présence de deux types d'activités distinctes. D'une part, l'activité normale de transmutation d'après la réaction ${}^{107}_{47}$Ag(d, $2n$) ${}^{107}_{48}$Cd (6,7 h) et d'autre part, les activités singulières de périodes courtes qui appartiennent au type chimique de l'argent. L'analyse des courbes de décroissance $\log I = f(t)$ des activités de cinq lames d'une même expérience à des profondeurs de 0,02 mm à 0,10 mm permet de séparer ces activités et de montrer comment elles varient en fonction de la profondeur x au même moment t, par exemple, $t = 20$ mn après la fin d'irradiation. Pour chaque courbe de décroissance on extrapôle la partie rectiligne de la courbe de période du Cd (6,7 h), on calcule $I_s = I - I_n$

(1) Deutons intérieurs dans le vide produits par le cyclotron du Collège de France, d'énergie 6,5 MeV; 6 μA; durée d'activation 15 mn à 3 h. Métaux : Au, Ag, Cu, Ni, Al en lame de 0,02 mm superposées.

pour $t = 20$ mn où I est l'activité totale observée, I_n l'activité normale du Cd (6,7 h) extrapôlée et l'on obtient la valeur de l'intensité de l'activité singulière I_s. On trace alors les courbes

$$(1) \quad I_n = F_1(x)$$

et

$$(2) \quad I_s = F_2(x) \qquad \text{(tableau et } fig. \text{ 1).}$$

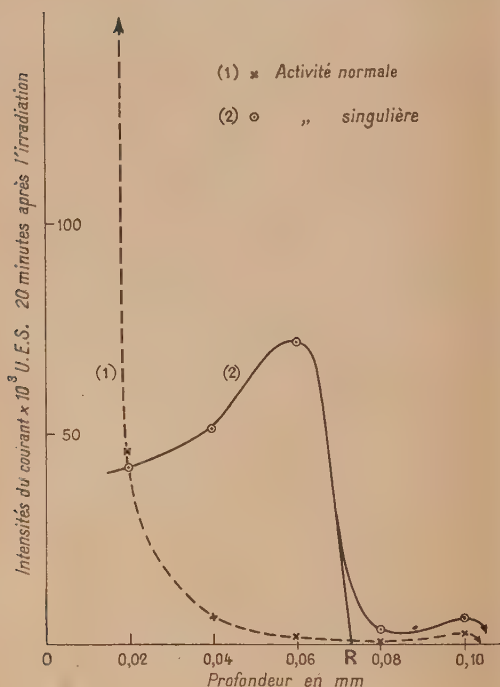


Fig. 1.

La même séparation des activités a été faite pour l'or (1). La courbe $I_n = F_3(x)$ décroît rapidement, tandis que la courbe $I_s = F_4(x)$ donne un palier avec des valeurs à peu près constantes pour des épaisseurs de 0,01 mm à 0,06 mm. Cependant elle semble aussi faire un maximum qu'il faudra vérifier vers la profondeur de 0,05 mm.

3. **Parcours des deutons.** — L'existence de l'activité résiduelle de la deuxième région complique la détermination expérimentale du parcours des deutons dans les métaux. Nous avions d'abord pris (1) pour la valeur expérimentale du parcours des deutons la profondeur limite où la teneur en $^{107}_{48}$Cd (6,7 h) formé par la transmutation de l'argent est inférieure à 1 pour 100 de celle de la première lame de la surface. Cette valeur ($r = 0{,}04$ mm) est en accord avec la formule empirique de Reid [4] mais elle est beaucoup plus faible que la valeur théorique du parcours R des deutons d'énergie 6,5 MeV dans l'argent qui, d'après Livington et Bethe [5] est $R = 0{,}08$ mm (84 mg : cm²).

Considérons la courbe (2) représentative du deuxième phénomène et menons la tangente en son point d'inflexion dont l'intersection avec l'abscisse donne par lecture directe $R = 0{,}073$ mm; cette valeur est en bon accord avec celle de Livington et Bethe. Ainsi les activités singulières permettent de retrouver la valeur R du parcours. Le même procédé expérimental pour trouver le parcours s'applique avec succès à l'or. Ce procédé graphique servait autrefois pour déterminer le parcours extrapôlé dans l'air des α des radioéléments naturels d'après leurs courbes d'ionisation ou de scintillations en fonction de la distance; il peut servir pour déterminer le parcours des deutons dans les métaux qui donnent lieu à des activités singulières.

		1re région.					2e région.
	x profondeur (en mm)........	0.	0.02.	0,04.	0,06.	0,08.	0,10.
En U. E. S. × 10³	I_n activité normale........	1790	45,2	6,95	2,67	0,27	3,18
par mesures électrométriques	I_s » singulière.......	–	41,6	50,9	71,9	4,44	6,2

Les courbes montrent qu'il s'agit de deux phénomènes différents : le premier phénomène est la transmutation de l'argent par les deutons avec formation du cadmium, et il décroît très rapidement; le deuxième phénomène qui donne lieu aux activités singulières ne décroît d'abord pas avec la profondeur, mais passe par un maximum accentué au voisinage de la fin du parcours des deutons pour décroître brusquement à la profondeur du parcours. Au début de la deuxième région on aperçoit dans cette expérience et dans d'autres, un maximum pour les deux activités vers 0,10 mm (105 mg : cm²) que nous n'avions pas encore signalé. Les prolongements des deux courbes ont des ordonnées trop faibles pour être représentées à la même échelle.

4. **Rôle du débit des deutons.** — En augmentant le débit des deutons de 6 μA à 13 μA, nous avons observé dans le cas de l'or et de l'argent que les effets de la deuxième région augmentent d'intensité dans des proportions beaucoup plus grandes que ceux de la première région. Des expériences seront faites pour étudier cette question d'une manière plus complète.

5. **Discussion des résultats.** — Nos expériences avec Ag (et Au) mettent en évidence le phénomène des activités singulières; pour l'interpréter, considérons plusieurs hypothèses :

1° L'hypothèse de la fission ne saurait être

admise vu la faible énergie des deutons (6,5 MeV) et vu que les produits de la fission ne seraient pas restés des noyaux d'argent comme le sont les activités singulières.

2° L'hypothèse d'une impureté ou d'une contamination n'expliquerait pas non plus la courbe (2). Craignant cependant une contamination par la grille de cuivre qui fixe les lames pendant l'irradiation, nous l'avons remplacée par une grille d'argent sans que les effets de la première région aient été modifiés.

3° L'hypothèse que les activités singulières dans les deux régions représentent un effet secondaire dû aux émissions secondaires qui accompagnent les deutons ne paraît pas probable parce que le pourcentage de ces émissions (p, n, ${}^{e}_{1}H$, ε, etc.) est trop faible par rapport aux deutons pour produire un effet important comme nous l'observons dans la première région. D'ailleurs, nous avons vérifié que les neutrons ne produisent pas ces effets.

4° L'hypothèse d'une émission d'une autre nature liée aux deutons et provoquant les activités singulières n'est pas à exclure, mais elle est peu probable d'après les connaissances actuelles.

5° L'hypothèse d'un niveau de résonance pour les deutons au maximum de la première région qui donnerait les activités singulières ne saurait être suffisante, car on trouve ces activités par continuité dans les deux régions avec des hausses et des baisses.

Cherchons à interpréter le phénomène des activités singulières :

A. Nous supposerons que les activités singulières sont provoquées *par les deutons dans la première région*. En effet l'intensité du phénomène et sa courbe représentative où le maximum est lié au parcours des deutons donnent un appui logique à cette supposition.

B. Nous supposerons que les activités singulières sont provoquées *par les protons dans la deuxième région*. Les protons, ayant un comportement semblable aux deutons en formant aussi du ${}^{107}_{48}Cd$ (6,7 h) par réaction (p, n,) pourraient également provoquer les activités singulières. Or d'après les considérations théoriques le pourcentage des protons dus aux réactions des deutons avec eux-mêmes et avec les noyaux d'argent est trop faible pour produire les effets observés; il faudrait chercher si des protons d'une autre origine (par exemple des appareillages) ne pouvaient augmenter les effets ou si dans certaines conditions leur pourcentage n'augmenterait pas plus qu'il n'a été prévu.

C. Pour comprendre la nature du phénomène des activités singulières nous ferons l'*hypothèse de travail* suivante qui nous paraît la plus probable : *les deutons et les protons provoquent une excitation spéciale des noyaux d'argent.* Le phénomène des activités singulières serait alors un *phénomène d'excitation*. Les deux courbes des phénomènes séparés représenteraient respectivement en fonction de la profondeur le nombre de noyaux ayant subi la transmutation et le nombre de noyaux ayant subi l'excitation. Le premier phénomène exige un seuil d'énergie des deutons et cesse rapidement vers r, tandis que le deuxième se prolonge davantage jusqu'à R et nécessite des énergies des deutons moins grandes. Il est à prévoir que pour certaines énergies des deutons le phénomène d'excitation pourrait être favorisé par rapport au phénomène de transmutation ou inversement défavorisé.

D'autre part, comme les deutons et les protons doivent produire une ionisation dans l'argent et comme la courbe du phénomène d'excitation ressemble à une courbe d'ionisation de Bragg pour les α dont l'effet ionisant passe aussi par un maximum vers la fin du parcours, on peut supposer que l'excitation des noyaux pourrait être provoquée par les perturbations profondes produites par les particules ionisantes dans le cortège électronique des atomes. Il existerait alors une relation d'interaction entre l'ionisation des atomes d'argent et l'excitation des noyaux d'argent. Une telle interaction est, en principe, prévue par la Mécanique ondulatoire [6] et elle pourrait semble-t-il se manifester dans le phénomène que nous avons mis en évidence.

Conclusion. — Ce travail sépare le phénomène des activités singulières du phénomène classique de transmutation et l'attribut aux deutons dans la première région et aux protons dans la deuxième région.

Manuscrit reçu le 2 décembre 1949.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Mlles Chamié C. et Filçakova H. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 1289; *J. Phys. Radium*, 1949, **10**, 387.

[2] Mlle Chamié C., Mmes Faraggi H. et Marques B. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 358.

[3] Mlle Chamié C., Mmes Faraggi H. et Nataf R. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 422.

[4[Reid Allen F. — *Rev. Sc. Instr.*, 1947, **18**, 501.

[5] Livington Stanley et Bethe H. A. — *Rev. Mod. Physics*, 1937, **9**, 246-381.

[6] Daudel R. — L'interaction entre le noyau et son cortège électronique, Réunion d'étude et de mise au point. Éditions de la Revue d'Optique théorique et instrumentale, Paris, 1949, 29-54.

L'ANISOTROPIE MOLÉCULAIRE DU POUVOIR ROTATOIRE NATUREL DE L'ACIDE TARTRIQUE

Par MAURICE LÉVY.
Laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne (1).

Sommaire. — Application au cas de l'acide tartrique de la théorie générale de l'anisotropie moléculaire du pouvoir rotatoire développée par ailleurs [19]. L'étude de la rotation naturelle à l'état cristallin et en solution, ainsi que celle de la structure cristalline et des réfractivités permet d'obtenir des résultats assez complets sur la structure électronique de la bande du proche ultraviolet responsable de l'activité optique. L'examen de la structure et celui du problème de l'origine du pouvoir rotatoire du cristal sont poussés plus avant sur la base du modèle moléculaire de Kuhn.

1. **Introduction.** — La notion d'orientation moléculaire, introduite par Langevin (2), et qui s'est montrée si féconde dans de nombreux domaines de la Physique, n'a pénétré que peu à peu la compréhension des phénomènes d'activité optique. Utilisant cette notion de façon systématique, nous nous sommes efforcé, dans un travail récent (3), de relier la définition courante *du pouvoir rotatoire moléculaire*, grandeur isotrope qui résulte de la composition statistique des effets produits par un grand nombre de molécules disposées dans toutes les directions de l'espace, à celle du *pouvoir rotatoire d'une molécule*, grandeur essentiellement anisotrope, puisque liée à la position de la molécule considérée par rapport au trièdre de propagation de la lumière. Le principal objet de ce travail était d'essayer, d'une part, de définir et d'étudier théoriquement cette rotation « individuelle », d'autre part, de mettre au point et d'utiliser des moyens de la mesurer expérimentalement.

Un des moyens les plus directs, et peut-être le plus sûr, pour mesurer expérimentalement le pouvoir rotatoire d'une molécule dans certaines directions, consiste à comparer le pouvoir rotatoire moléculaire observé en solution à la rotation du cristal correspondant dans la direction du ou des axes optiques. Cependant, cette comparaison présente de sérieuses difficultés, sur lesquelles nous nous sommes étendus en détail dans (A. P.), et nous n'y reviendrons pas.

Il faut distinguer nettement, en effet, l'anisotropie moléculaire de l'anisotropie macroscopique. Cette dernière propriété, qui est bien connue, est liée à l'ensemble de la maille cristalline, et résulte de l'arrangement *mutuel* des molécules dans le cristal, et non de l'orientation individuelle de celles-ci par rapport à la direction de propagation de la lumière. L'anisotropie macroscopique se traduit, en particulier, par l'apparition d'un pouvoir rotatoire « de structure », qui masque complètement, dans la plupart des cas, la rotation moléculaire.

Seul de tous les cristaux actifs, l'acide tartrique présente, comme on va le voir, une structure suffisamment simple pour n'introduire aucune complication de ce genre. Son importance historique dans le développement de l'étude expérimentale de l'activité optique a fait qu'un nombre considérable de travaux lui ont été consacrés. L'accumulation des résultats expérimentaux qui en est résultée facilite beaucoup une étude théorique approfondie de ses propriétés rotatoires.

Nous avons intentionnellement limité le présent travail à l'anisotropie moléculaire du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique, et aux conséquences que l'on peut en tirer, sans aborder profondément le calcul de la rotation naturelle proprement dite. Ce calcul, qui ne va pas sans difficulté, comme toutes les tentatives d'application des théories du pouvoir rotatoire à des molécules particulières, bénéficie cependant, lui aussi, de la structure relativement simple de la maille cristalline et de l'ampleur des résultats expérimentaux déjà connus. Nous le réservons pour une publication ultérieure, dans laquelle nous aurons, bien entendu, à utiliser largement les conclusions du présent travail.

Afin de ne pas surcharger l'exposé, nous avons renvoyé à plusieurs reprises au travail plus étendu que nous avons publié par ailleurs [19]. Cependant, pour ne pas rendre trop difficile la lecture du présent Mémoire, il nous a semblé utile de rassembler, dans un court Appendice, les formules les plus importantes démontrées ou utilisées dans (A. P.) (4).

2. **Pouvoir rotatoire moléculaire et pouvoir rotatoire cristallin.** — Si l'on veut confronter l'activité optique d'une solution et celle du cristal

(1) Actuellement à l'Université de Manchester (Grande-Bretagne).

(2) *J. de Physique*, 1905, **4**, p. 678; *Ann. Chim. Phys.*, 1905, **5**, p. 70.

(3) Référence [19]. Ce Mémoire sera désigné dans la suite par (A. P.).

(4) Les formules de l'Appendice sont numérotées séparément et les renvois à ces formules sont précédés de la lettre A. Exemple : formule (A, 6).

correspondant, il est nécessaire de ramener les valeurs des rotations à une même quantité de matière. Pour cela, il est d'usage [20] de comparer le pouvoir rotatoire moléculaire spécifique [α] au « pouvoir rotatoire cristallin spécifique » [ρ], défini par la relation

$$[\rho] = \frac{100\rho}{d}, \qquad (1)$$

où ρ est la rotation observée par millimètre de cristal.

C'est M. Longchambon qui, après Traube [27] et Descloizeaux, effectua, pour de nombreux cristaux biaxes, la comparaison la plus poussée entre les pouvoirs rotatoires moléculaire et cristallin [20]. Malheureusement, la structure de la plupart des cristaux étudiés par lui est telle qu'à la rotation moléculaire se superpose en général un pouvoir rotatoire de structure de grandeur indéterminée : la comparaison de [α] et de [ρ] ne nous apprend donc rien sur la valeur individuelle de la rotation d'une molécule et son anisotropie.

En ce qui concerne la dispersion rotatoire, M. Longchambon a montré, sur de nombreux exemples, qu'elle est identique dans les deux états. Ce résultat semblerait infirmé par les recherches de MM. Jaeger, Ter Berg et Terpstra [16], mais la contradiction apparente de ces résultats avec ceux de M. Longchambon s'interprète aisément si l'on remarque que ce dernier a étudié généralement des composés transparents, tandis que M. Jaeger et ses collaborateurs ont examiné des composés colorés.

Loin des bandes d'absorption, en effet, l'identité des dispersions rotatoires n'est assurée théoriquement que lorsqu'une seule bande est active, ou lorsqu'on a pu séparer la contribution à la rotation d'une seule bande active. On a, en effet, dans ce cas

$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \qquad [\rho] = \frac{A'}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \qquad (2)$$

et, par suite,

$$\frac{[\alpha]}{[\rho]} = \text{const.}$$

Ce résultat n'est plus valable si les termes qui figurent aux seconds membres de (2) sont des termes de dispersion « réduits », c'est-à-dire des expressions empiriques résumant loin des bandes d'absorption la contribution moyenne de l'ensemble des bandes actives : dans ce cas, en effet, la valeur de λ_0 qui figure au dénominateur ne sera plus identique pour [α] et pour [ρ], puisque cette longueur d'onde est le « centre de gravité optique » des bandes actives, affectées chacune d'un coefficient proportionnel à leurs contributions respectives à la rotation, ces contributions n'étant plus les mêmes dans les deux cas. Cependant, compte tenu des erreurs expérimentales relativement grandes dont sont affectées les mesures de rotation des cristaux biaxes, il est probable que, dans la plupart des cas, une même valeur de λ_0 peut être déterminée, loin de toute région d'absorption, pour représenter empiriquement les dispersions de [α] et de [ρ]. D'où, en apparence, une identité des dispersions rotatoires. C'est probablement ce qui s'est passé pour la plupart des cristaux étudiés par M. Longchambon.

Quand les rotations observées ne peuvent être représentées que par des « formules de Drude » à plusieurs termes, le rapport $\frac{[\alpha]}{[\rho]}$ ne peut plus être constant. On a, en effet, une expression de la forme

$$\frac{[\alpha]}{[\rho]} = \frac{\sum_i \frac{A_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2}}{\sum_i \frac{A'_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2}}, \qquad (3)$$

les A'_i n'étant pas proportionnels aux A_i.

Ceci est vrai, *a fortiori*, lorsque les rotations sont mesurées à l'intérieur ou au voisinage immédiat d'une bande d'absorption. On peut mettre, en effet, dans ce cas les rotations sous la forme

$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{B(\lambda^2 - \lambda_1^2)}{(\lambda^2 - \lambda_1^2)^2 + C\lambda^2}, \qquad (4)$$

$$[\rho] = \frac{A'}{\lambda^2 - \lambda_0'^2} + \frac{B'(\lambda^2 - \lambda_1)^2}{(\lambda^2 - \lambda_1^2)^2 + C'\lambda^2}. \qquad (5)$$

Les valeurs de λ_0 et λ'_0 qui figurent dans les termes « réduits » représentant la contribution des autres bandes sont en général différentes. Même si ces valeurs étaient identiques, le rapport $\frac{[\alpha]}{[\rho]}$ ne serait pourtant pas constant, puisque les coefficients A, B, C et A', B', C', sont différents, en raison de l'anisotropie de la rotation.

En résumé, on ne peut tirer des comparaisons effectuées jusqu'ici qu'un seul résultat : la confirmation, à laquelle il fallait s'attendre, de l'identité, dans les deux cas, des valeurs des longueurs d'onde « réduites ». On ne peut rien dire des valeurs absolues des rotations. Cependant comme nous allons le voir, une exception doit être faite pour l'acide tartrique.

3. **Structure cristalline de l'acide tartrique.** — Celle-ci a été établie par M. Astbury [2], à la suite d'une étude faite aux rayons X. Le cristal est monoclinique, la maille élémentaire comprend deux molécules : la structure du cristal résulte de la superposition de deux réseaux *qui se déduisent l'un de l'autre par une rotation de* 180° *autour de l'axe binaire* (qui coïncide avec l'axe cristallographique *b*), *suivie d'une translation.* Le cristal ne comporte qu'une direction de plan de clivage, parallèle au plan (1 0 0).

Le plan des axes optiques est perpendiculaire au plan (*a*, *c*), la bissectrice aiguë coïncidant avec l'axe binaire *b*. Par suite, le pouvoir rotatoire est le même le long des deux axes.

Les conséquences que l'on peut tirer, pour l'étude qui nous occupe, de l'analyse aux rayons X sont les suivantes :

a. Il n'existe pas de pouvoir rotatoire de structure.

b. Les points de jonction des molécules d'une même maille se trouvent dans le seul plan de clivage parfait du cristal. On peut en conclure que les forces intermoléculaires sont petites devant les forces inter-atomiques, et que, par conséquent, les déformations d'une molécule sous l'influence des autres doivent être minimes et peuvent être négligées.

c. Les molécules qui composent le cristal sont parallèles ou antiparallèles entre elles. Le pouvoir rotatoire cristallin est donc le même que celui d'un milieu de même densité où toutes les molécules seraient disposées parallèlement les unes aux autres.

Il est permis de conclure de ces faits expérimentaux que la détermination du pouvoir rotatoire cristallin de l'acide tartrique fournit directement la rotation produite par une molécule individuelle dans la direction de l'un ou l'autre des axes optiques ([5]).

4. **Pouvoir rotatoire cristallin de l'acide tartrique.** — Le pouvoir rotatoire suivant l'un des axes optiques a été mesuré, dans le spectre visible, par M. Longchambon [21]. L'acide tartrique utilisé était de la variété la plus commune que l'on dénomme dextrogyre, car les rotations observées en solution sont droites dans le spectre visible, mais qui est, en réalité, lévogyre à l'état cristallin.

Il est possible de représenter l'ensemble des rotations spécifiques mesurées par M. Longchambon par une expression de la forme

$$[\rho] = \frac{-A}{\lambda^2 - \lambda_0^2}. \qquad (6)$$

Si l'on adopte pour λ_0 la valeur 0,2330 μ fournie par l'étude de l'absorption dans l'ultraviolet [7], on en déduit

$$A = 183,65. \qquad (7)$$

Nous pouvons calculer la force rotatoire correspondante définie par (A, 5). On a, compte tenu du changement d'unité,

$$A = \frac{100\,d}{M}\,\frac{96\pi N}{hc}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)\lambda_0^2 R_0, \qquad (8)$$

où M est la masse moléculaire et N le nombre d'Avogadro.

On en déduit

$$R_0 = 22,37 \cdot 10^{-40}. \qquad (9)$$

5. **Pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide tartrique.** — L'étude de l'activité optique de l'acide tartrique à l'état fondu et en solution a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. Nous n'insisterons pas sur le détail des anomalies qui s'y présentent; on en trouvera un exposé dans les Ouvrages généraux de Bruhat [5] et Lowry [22].

Le pouvoir rotatoire moléculaire spécifique de l'acide tartrique est bien représenté à l'état fondu et en solution par une « formule de Drude » composée de deux termes de signes contraires

$$[\alpha] = -\frac{B}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{C}{\lambda^2 - \lambda_1^2}. \qquad (10)$$

Le second terme est prépondérant dans le visible et la rotation observée est droite. Cependant, l'influence du premier terme se fait de plus en plus sentir, à mesure que la longueur d'onde diminue, et une inversion de la rotation est observée au début de l'ultraviolet. Cette inversion se produit même dans le violet pour les solutions très concentrées.

Les coefficients B et C varient avec la concentration en acide tartrique de la solution. Ils peuvent être approximativement représentés, pour une température déterminée, par des fonctions linéaires du titre p

$$\left.\begin{aligned} B &= b_0(1 + k_1 p), \\ C &= c_0(1 + k_2 p). \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

Les coefficients k_1 et k_2 sont différents ([6]). Il paraît donc vraisemblable d'admettre que les deux termes de l'équation (10) ne sont pas relatifs à deux bandes actives d'une même molécule, mais plutôt à des molécules différentes. Par ailleurs, si l'on utilise la représentation que fournit le diagramme de Darmois, la forme linéaire des relations (11) indique la présence de deux constituants actifs dans la solution. C'est l'hypothèse émise en 1858 par Arndtsen [1], qui fut utilisée par la suite par M. Longchambon [21]. Celui-ci distingue l'acide tartrique α lévogyre et l'acide β dextrogyre; les deux constituants sont isomères, β se formant aux dépens de α par dissolution ou élévation de température. M. Longchambon suppose que l'acide α n'est autre que celui qui constitue le cristal. Cette hypothèse trouve une confirmation importante dans l'identité de la longueur d'onde caractéristique λ_0 dans les expressions (6) et (10). Nous reviendrons sur cette hypothèse au paragraphe 7.

Il convient de remarquer immédiatement que l'hypothèse d'Arndtsen n'est pas parfaitement en accord avec les résultats expérimentaux. MM. Lowry et Austin [23] pensent que la variation des coefficients B et C avec la concentration en acide tartrique est mieux représentée par des fonctions paraboliques de la forme

$$\left.\begin{aligned} B &= b_0(1 + k_1 p + \chi_1 p^2), \\ C &= c_0(1 + k_2 p + \chi_2 p^2). \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

([5]) Nous avons pris connaissance, après la rédaction de ce Mémoire, d'une Note récente de MM. Beevers et Stern [3], qui paraît contredire certains résultats de M. Astbury. La publication de MM. Beevers et Stern est essentiellement préliminaire et sera complétée ultérieurement. D'ores et déjà, cependant, il nous semble qu'elle ne modifie en rien les conclusions de notre étude, qui repose sur le nombre de molécules de la maille et leur orientation mutuelle, plutôt que sur l'orientation des atomes à l'intérieur de chaque molécule.

([6]) Le rapport $\frac{k_1}{k_2}$ est égal à $-2,76$.

De son côté, M. Lucas [24] a montré, par une comparaison critique des écarts observés et de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales, que l'hypothèse d'Arndtsen est insuffisante, et que l'hypothèse de trois constituants isomères s'accorde davantage avec les résultats expérimentaux. M. Lucas assigne à ces trois isomères, qu'il nomme α, β, γ, les constitutions de la figure 1. Les acides α et β

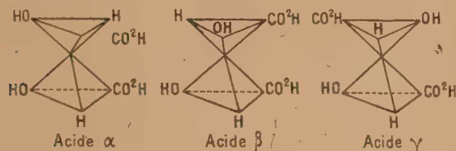


Fig. 1. — Configuration des trois isomères de l'acide tartrique.

sont ceux de M. Longchambon. L'acide γ est plus fortement dextrogyre que l'acide β, mais n'existe vraisemblablement qu'en petite quantité.

Nous ferons cependant les remarques suivantes : Les corrections apportées aux formules (11) par MM. Lowry et Austin sont petites. Par ailleurs, la dispersion rotatoire dans le visible et dans l'ultraviolet (jusqu'à 2400 Å) est bien représentée par une formule ne comportant que deux termes de Drude. Comme le constituant γ de M. Lucas est dextrogyre, on est en droit de conclure que la longueur d'onde caractéristique de ce composé est proche de λ_1, le second terme de l'équation (10) représentant la contribution à la rotation spécifique de l'ensemble des deux constituants β et γ.

Si le second terme de (10) est vraisemblablement un terme de dispersion « réduit », il n'en est pas de même du premier terme, puisque la valeur de la longueur d'onde caractéristique λ_0 est celle du maximum de la bande d'absorption déterminé par MM. Bruhat et Legris [7]. La contribution des autres bandes actives pouvant exister éventuellement dans l'ultraviolet plus lointain est négligeable jusqu'à 2400 Å.

La contribution du constituant α à la rotation spécifique étant la seule qui nous intéresse ici, nous raisonnerons, dans ce qui suit, comme s'il n'existait en solution que deux constituants α et β; il est entendu que ce dernier se compose en réalité de deux constituants dextrogyres β et γ. Cette simplification ne change rien à nos conclusions concernant l'acide α.

6. **Pouvoir rotatoire moléculaire de l'acide α.** — Parmi tous les résultats expérimentaux que l'on possède sur la dispersion rotatoire moléculaire de l'acide tartrique, seuls ceux de M. Descamps [11] ont été étendus assez loin dans l'ultraviolet pour permettre de calculer avec précision les coefficients qui interviennent dans (10).

MM. Bruhat et Legris ont, de leur côté, étudié l'absorption dans l'ultraviolet de l'acide tartrique en solution. Celle-ci est bien représentée, jusqu'à 2400 Å environ, par une expression de la forme

$$\frac{\chi}{\lambda} = \frac{a^2\lambda^2}{(\lambda^2-\lambda_0^2)^2}, \tag{13}$$

χ étant l'indice d'extinction et

$$\lambda_0 = 2330 \text{ Å}. \tag{14}$$

Les auteurs montrent, d'autre part, qu'en attribuant la même valeur à la longueur d'onde λ_0 qui figure dans (10), on peut représenter simultanément, sans écart systématique, les mesures très complètes de MM. Lowry et Austin dans le visible, et celles de M. Descamps dans l'ultraviolet. La valeur de λ_1 est égale à 1749 Å, quelle que soit la concentration de la solution. Les coefficients B et C sont bien représentés entre 6438 et 2652 Å par des relations linéaires en fonction du titre p

$$\left.\begin{aligned} B &= 17{,}83 + 0{,}0105\,p, \\ C &= 24{,}12 - 0{,}0395\,p. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

C'est à partir des relations (15) que nous déterminerons le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide α.

Soient $[\alpha_1]$ et $[\alpha_2]$ les pouvoirs rotatoires spécifiques des acides α et β, et x le titre de l'acide α par rapport à l'ensemble des deux constituants.

On peut écrire

$$[\alpha] = x[\alpha_1] + (1-x)[\alpha_2]. \tag{16}$$

Posons

$$\left.\begin{aligned} [\alpha_1](\lambda^2-\lambda_0^2) &= -b, \\ [\alpha_2](\lambda^2-\lambda_1^2) &= \quad c. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Il vient, à l'aide de (10) et (16)

$$xb = B, \qquad (1-x)c = C. \tag{18}$$

En combinant (15) et (18), on obtient

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{17{,}83}{b} + \frac{0{,}0105}{b}\,p, \\ 1-x &= \frac{24{,}12}{c} - \frac{0{,}0395}{c}\,p. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Ces relations étant valables quel que soit p, on en déduit

$$b = 24{,}24, \qquad c = 91{,}20. \tag{20}$$

Les relations (19) donnent alors

$$x = 0{,}7355 + 0{,}000\,433\,p. \tag{21}$$

L'acide α possède, en solution, la concentration la plus élevée, et cette prépondérance ne fait qu'augmenter avec la concentration totale en acide tartrique. Mais comme la rotation spécifique de l'acide β est plus forte en valeur absolue dans le spectre visible, on comprend que le pouvoir rotatoire apparent soit droit.

On remarquera également que la variation du rapport des constituants avec la concentration totale

est très faible : quand le titre global augmente de o à 5o, les proportions respectives des deux isomères sont modifiées de moins de 1 pour 100, Bruhat [6] avait objecté à l'existence d'isomères en solution qu'il est incompréhensible que la proportion des isomères en équilibre, à une température et pour un solvant déterminé, puisse être une fonction de la concentration totale. On voit qu'en fait cette variation est minime et peut être attribuée à des dissociations ou associations qui ne mettent en jeu qu'un très petit nombre de molécules et n'influent pas sur l'allure générale des phénomènes.

La valeur de b fournie par (20) permet d'écrire le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide α en solution

$$[\alpha_1] = -\frac{24,24}{\lambda^2 - \lambda_0^2}. \qquad (22)$$

La force rotatoire correspondante R_0, déterminée comme au paragraphe 4, a pour valeur,

$$\bar{R}_0 = 2,953.10^{-40}. \qquad (23)$$

7. **Discussion théorique des résultats.** — Nous sommes maintenant en mesure de comparer la rotation d'une molécule individuelle dans le cristal à la rotation moyenne de la même molécule en solution.

Nous voudrions cependant examiner davantage l'hypothèse qui est à la base de cette comparaison : l'acide α qui existe en solution peut-il être identifié à celui qui constitue le cristal ?

Nous estimons d'abord qu'il faut écarter, aussi bien dans le cristal qu'en solution, la possibilité de grandes déformations de la molécule sous l'influence de son entourage. Nous avons expliqué pourquoi il en est ainsi dans le cristal. En solution, la présence d'ions libres pourrait peut-être en décider autrement. Mais, dans ces conditions, la rotation spécifique de l'acide α varierait nettement avec la concentration, ce qui n'est pas le cas.

L'identité des longueurs d'onde caractéristiques λ_0 dans les deux cas est un argument en faveur de notre hypothèse. Remarquons cependant qu'il n'est pas déterminant, car on pourrait très bien supposer que les constituants α et β possèdent tous deux les bandes actives λ_0 et λ_1. L'acide α ne pourrait plus alors être identifié à celui qui constitue le cristal.

L'argument le plus probant nous paraît être celui fourni par l'étude de M. Lucas. Celui-ci a montré, par une étude qualitative des rotations de l'acide tartrique et de ses esters, que seules trois configurations stables sont possibles. Parmi celles-ci, une seule est lévogyre. C'est justement celle attribuée à la molécule du cristal par M. Astbury.

Si nous admettons donc que l'acide α qui existe en solution est identique à celui qui constitue le cristal, la comparaison des équations (9) et (23) *fournit directement la preuve de l'anisotropie du pouvoir rotatoire naturel de l'acide tartrique.* La force rotatoire R_0 de la molécule dans la direction de l'un ou l'autre des axes optiques du cristal est très différente de la force rotatoire moyenne R_0 de cette même molécule mesurée en solution. On a, en fait,

$$\frac{R_0}{R_0} = 7,575. \qquad (24)$$

C'est ce résultat qu'il nous faut interpréter dans le cadre de la théorie que nous avons développée dans (A. P.).

A la longueur d'onde caractéristique λ_0 (7) sont attachées les composantes matricielles $\vec{p}_0$ et $\vec{m}_0$ des moments électrique et magnétique de la molécule non perturbée. Ces deux vecteurs sont, en principe, complexes. Pour ne pas compliquer inutilement l'interprétation, nous ferons l'hypothèse que $\vec{p}_0$ est réel et $\vec{m}_0$ imaginaire pur. Nous désignerons par $\vec{m}_0$ le vecteur réel égal à $-i\vec{m}_0$. Cette supposition nous paraît justifiée par deux raisons :

a. La force rotatoire $\bar{R}_0$, définie par (A, 6) s'écrit dans cette hypothèse

$$\bar{R}_0 = im\{\vec{p}_0 . \vec{m}_0\} = \vec{p}_0 . \vec{m}_0^*. \qquad (25)$$

R_0 est donc définie par deux vecteurs réels liés à la transition considérée, au lieu de quatre vecteurs réels, comme le voudrait le cas général. Or, la théorie classique (8) attache à chaque transition $(a \to b)$ deux vecteurs *réels* $\vec{\mathcal{L}}_{ab}$ et $\vec{\mathcal{M}}_{ab}$ ayant respectivement les dimensions et propriétés de symétrie d'un moment électrique et d'un moment magnétique. La force rotatoire moyenne est égale au produit scalaire de ces deux vecteurs

$$\bar{R}_{ab} = \vec{\mathcal{L}}_{ab} . \vec{\mathcal{M}}_{ab}. \qquad (26)$$

Si $\vec{\mathcal{L}}_0$ et $\vec{\mathcal{M}}_0$ sont les vecteurs liés à la transition correspondant à λ_0, la comparaison des égalités (25) et (26) montre que l'on doit identifier $\vec{\mathcal{L}}_0$ à $\vec{p}_0$ et $\vec{\mathcal{M}}_0$ à $\vec{m}_0^*$, ce qui justifie notre hypothèse.

b. Dans la théorie quantique du modèle de Kuhn, dont les principaux résultats sont rassemblés dans (A, § 3), le moment électrique lié à chacune des quatre transitions caractéristiques est réel, tandis que le moment magnétique est imaginaire pur.

Soit $\vec{K}_i$ $(i = 1,2)$, un vecteur unitaire porté par

(7) La large bande d'absorption dont le maximum correspond à λ_0 est, en réalité, une bande à structure complexe, résultant très probablement de la superposition de plusieurs bandes plus fines. Les vecteurs $\vec{p}_0$ et $\vec{m}_0$ que nous introduisons résultent donc, en fait, de la composition de plusieurs éléments des matrices vecteurs $((\vec{p}))$ et $((\vec{m}))$.

(8) *Voir*, par exemple, [25], p. 34-60.

l'un ou l'autre des axes optiques du cristal. L'équation (A, 7) nous permet d'écrire

$$R_0 = \frac{3}{2}\left[\vec{p}_0 . \vec{m}_0^* - (\vec{p}_0 . \vec{K}_i)(\vec{m}_0^* . \vec{K}_i)\right], \quad (27)$$

et, par suite, si nous tenons compte de (25)

$$\frac{R_0}{\bar{R}_0} = \frac{3}{2}\left[1 - \frac{(\vec{p}_0 . \vec{K}_i)(\vec{m}_0^* . \vec{K}_i)}{(\vec{p}_0 . \vec{m}_0^*)}\right]. \quad (28)$$

On déduit donc de (9), (23) et (28) les valeurs suivantes :

$$(\vec{p}_0 . \vec{K}_i)(\vec{m}_0^* . \vec{K}_i) = +11{,}96 . 10^{-40}, \quad (29)$$

$$(\vec{p}_0 . \vec{m}_0^*) = 2{,}953 . 10^{-40}. \quad (30)$$

Pour aller plus loin, nous allons considérer successivement les données que l'on peut tirer des réfractivités et de la structure cristalline.

a. Étude des réfractivités. — On trouve dans Groth [15] la valeur suivante de l'indice suivant l'un ou l'autre des axes optiques (pour la raie *D*)

$$n^{(D)} = 1{,}5355. \quad (31)$$

On en déduit la réfractivité de l'acide tartrique cristallin suivant les axes optiques.

$$S_0^{(D)} = \frac{[n^{(D)}]^2 - 1}{[n^{(D)}]^2 + 2}\,\frac{M}{d} = 26{,}57, \quad (32)$$

avec

$$M = 150 \quad \text{et} \quad d = 1{,}759.$$

Les indices des solutions d'acide tartrique ont été mesurés par plusieurs expérimentateurs. Nous basant sur les mesures de Cheneveau [8], nous avons inscrit dans le tableau I, pour différentes valeurs du titre p, les indices et densités correspondantes n_p et d_p, ainsi que les réfractivités S_p.

TABLEAU I.

p.	n_p.	d_p.	S_p.
0,10......	1,344	1,045	6,325
0,20......	1,358	1,094	8,913
0,30......	1,373	1,149	11,421
0,40......	1,389	1,209	13,850
0,46......	1,398	1,247	15,232

On vérifie que S_p varie en fonction de p de façon linéaire. On peut donc admettre que, dans le cas présent, la loi d'addition des réfractivités est valable. On en déduit la valeur de la réfractivité moyenne de l'acide tartrique pour la raie *D*.

$$\overline{S_0^{(D)}} = 28{,}86. \quad (33)$$

La réfractivité de l'eau qui s'en déduit (3,78) est en très bon accord avec celle que l'on peut calculer directement.

En calculant la valeur (33), nous avons supposé que les constituants α, β et γ ont même réfractivité. Ceci est confirmé par le fait qu'il n'existe pas d'anomalie de la dispersion comparable à celles du pouvoir rotatoire. Par ailleurs, la dispersion des solutions d'acide tartrique est bien représentée par une formule de Drude à un seul terme [26]. Il en est de même de l'absorption [équation (13)].

La comparaison de (32) et (33) permet d'obtenir des renseignements supplémentaires sur la position de la grandeur du vecteur $\vec{p}_0$. En effet, la polarisabilité moyenne définie, d'après les équations (A, 2, 3), par la relation (⁹)

$$\bar{\alpha}_0 = \frac{2}{3hc}\lambda_0 \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}\left|\vec{p}_0\right|^2, \quad (34)$$

est reliée à la réfractivité moléculaire moyenne $\bar{S}_0$ par l'équation

$$\bar{S}_0 = \frac{4\pi}{3} N \bar{\alpha}_0. \quad (35)$$

Il nous est possible d'écrire, d'après (A, 4)

$$\alpha_0 = \frac{3}{2}\bar{\alpha}_0 \sin^2\theta_0, \quad (36)$$

où θ_0 désigne l'angle de $\vec{p}_0$ avec $\vec{K}_i$. Par suite

$$S_0 = \frac{3}{2}\bar{S}_0 \sin^2\theta_0. \quad (37)$$

Nous avons, compte tenu de (34) et (35)

$$\left|\vec{p}_0\right|^2 = \frac{9}{8\pi}\,\frac{hc}{N}\,\frac{\lambda_D^2 - \lambda_0^2}{\lambda_D^2 \lambda_0}\,\overline{S_0^{(D)}}, \quad (38)$$

où $\lambda_0 = 0{,}5893\,\mu$, et, par suite,

$$\left|\vec{p}_0\right| = 1{,}101 . 10^{-17}. \quad (39)$$

De même, l'équation (37), jointe à (32), fournit la valeur de θ_0

$$\theta_0^{(D)} = 51^\circ 34', \quad (40)$$

d'où l'on tire

$$(\vec{p}_0 . \vec{K}_i) = 6{,}842 . 10^{-18}. \quad (41)$$

En tenant compte de (27), (30) et (41), on déduit encore

$$(\vec{m}_0^* . \vec{K}_i) = -1{,}748 . 10^{-22}. \quad (42)$$

b. Étude de la structure cristalline. — Nous avons dit que le plan des axes optiques est perpendiculaire au plan (*a*, *c*). Sa trace sur ce plan fait, avec l'axe *c*, d'après Descloizeaux [12], un angle de 71° 16′ pour le rouge et de 72° 10′ pour le bleu. Nous admettons, pour la raie *D*, la valeur 71° 35′, déduite d'une inter-

(⁹) Nous négligeons la contribution à la réfractivité pour la raie *D* des bandes d'absorption ultraviolettes plus lointaines que la bande λ_0, ce qui, en première approximation, est justifié, car la bande λ_0 est très intense. Nous n'avons d'ailleurs aucun renseignement sur la dispersion et l'absorption dans l'ultraviolet au delà de 2200 Å environ.

polation approximative (une erreur de cet angle n'a d'ailleurs aucune importance pour les conclusions qui suivent). La trace dans le plan (a, c) du plan des axes optiques, qui coïncide avec la bissectrice aiguë Ox de ces axes, est située à l'intérieur de l'angle aigu $\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right)$ des axes a et c. D'après La Provostaye [18], on a

$$\beta = 100°17'. \tag{43}$$

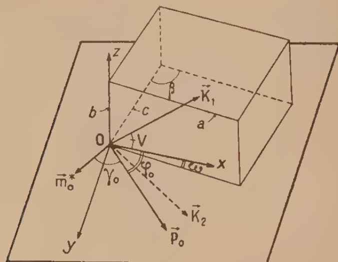


Fig. 2. — Orientation des moments $\vec{p}_0$ et $\vec{m}_0^*$ dans la maille cristalline.

Par suite, la bissectrice Ox des axes optiques fait avec a (*fig.* 2) l'angle

$$\omega = 8°8'. \tag{44}$$

L'angle $2V$ est égal, d'après Cornu, à 77° 4'. On a donc

$$V^{(D)} = 38°32'. \tag{45}$$

On détermine sans difficulté la position des axes principaux de l'ellipsoïde de polarisabilité. Ox est porté par la bissectrice de l'angle aigu des axes optiques, Oz par l'axe binaire b, Oy s'en déduit.

Examinons maintenant la position du vecteur $\vec{p}_0$: Étant donnée la symétrie des axes $O\vec{K}_1$ et $O\vec{K}_2$ par rapport à b, $\vec{p}_0$ ne peut se trouver que dans le plan (a, c) ou, à la rigueur, vue la coïncidence très frappante des angles $\frac{\pi}{2} - V^{(D)}$ et θ_0, suivant l'axe Oz.

Écartons pour le moment cette dernière possibilité, sur laquelle nous reviendrons. Si le vecteur $\vec{p}_0$ est situé dans le plan xOy, on peut calculer l'angle φ_0 qu'il fait avec Ox, puisque l'on connaît les angles V et θ_0. On a, en effet,

$$\cos\theta_0 = \cos V \cos\varphi_0, \tag{46}$$

et, par suite,

$$\varphi_0 = 37°24'. \tag{47}$$

Comme nous connaissons également le module (39) de $\vec{p}_0$, ce vecteur se trouve complètement déterminé.

Le vecteur $\vec{m}_0^*$ se trouve aussi dans le plan xOy, puisque le pouvoir rotatoire est le même suivant les deux axes optiques. Il pourrait cependant être porté par Oz, mais, dans ce cas, le produit scalaire $(\vec{p}_0.\vec{m}_0^*)$ serait nul, et le pouvoir rotatoire moyen disparaîtrait. On déduit des équations (39), (41) et (42) la relation suivante :

$$\frac{\cos(\vec{m}_0^*, \vec{K}_i)}{\cos(\vec{m}_0^*, \vec{p}_0)} = -6{,}517. \tag{48}$$

Cette égalité nous permet de déterminer l'angle γ_0 que $\vec{m}_0^*$ fait avec $\vec{p}_0$ dans le plan xOy (*fig.* 2). On a, en effet

$$\cos(\vec{m}_0^*, \vec{K}_i) = \cos(\varphi_0 + \gamma_0)\cos V. \tag{49}$$

Par suite

$$\cos V \cos(\varphi_0 + \gamma_0) = -6{,}517 \cos\gamma_0, \tag{50}$$

d'où l'on tire, à l'aide de (45) et (47)

$$\gamma_0 = 86°12'. \tag{51}$$

Remarquons que $\vec{m}_0^*$ doit se trouver nécessairement du même côté que $\vec{p}_0$ par rapport à Ox, puisque seule cette position conduit à une valeur négative de $(\vec{m}_0^*.\vec{K}_i)$ conformément à (42).

On déduit de (30) (39) et (51) la valeur absolue de $\vec{m}_0^*$

$$|\vec{m}_0| = 4{,}040.10^{-22}. \tag{52}$$

$\vec{m}_0^*$ se trouve ainsi, à son tour, complètement déterminé. Nous avons écarté au passage une position possible de $\vec{p}_0$: ce vecteur pourrait être dirigé suivant Oz. Dans ce cas, le rôle symétrique des axes $\vec{K}_1$ et $\vec{K}_2$ exigerait que $\vec{m}_0^*$ soit dirigé suivant Oz ou situé dans le plan xOy. La première alternative est incompatible avec (48) qui, si $\cos(\vec{m}_0^*, \vec{p}_0) = \pm 1$ donne

$$|\cos(\vec{m}_0^*, \vec{K}_i)| = 6{,}517,$$

ce qui est impossible. La seconde conduit à une valeur nulle du pouvoir rotatoire moyen. Par conséquent, dans le cadre des hypothèses que nous avons faites, la solution que nous avons déterminée et qui est résumée sur la figure 2 est la seule possible [10].

Nous ferons, avant de poursuivre notre étude, une remarque sur l'ordre de grandeur des modules

[10] Il n'est pas inutile de souligner combien il est remarquable que la théorie de l'anisotropie du pouvoir rotatoire naturel nous ait permis de déterminer complètement les vecteurs $\vec{p}_0$ et $\vec{m}_0^*$. En effet, les théories de l'activité optique, dans leur état actuel, ne peuvent guère prétendre faire davantage que prévoir l'ordre de grandeur des phénomènes. Il est donc assez étonnant qu'après avoir manipulé un nombre élevé de puissances de 10, nous ayons trouvé tous nos sinus et cosinus inférieurs à 1 !

de $\vec{p}_0$ et $\vec{m}_0^*$ que nous avons calculés. La valeur de $|\vec{p}_0|$ (39) peut paraître anormalement grande, puisqu'elle est égale à 11 debyes environ. En réalité, ceci s'explique par le fait que $\vec{p}_0$ n'est que la partie du moment électrique de polarisation attachée à la transition λ_0; le moment total résulte de la composition des divers éléments de sa matrice attachés à toutes les fréquences caractéristiques, et doit être vraisemblablement beaucoup plus petit. M. Condon trouve d'ailleurs [9] pour l'alcool octylique secondaire une valeur du moment électrique lié à une bande ultraviolette égale à 9,15 debyes; d'une façon générale l'ordre de grandeur des réfractivités moléculaires moyennes prouve que les composantes matricielles du moment électrique de polarisation ont un module très supérieur à celui du moment électrique permanent que l'on mesure habituellement. Le module de $\vec{m}_0^*$ est, de son côté, très faible, puisque sa valeur en magnétons de Bohr s'écrit

$$|\vec{m}_0^*| = 0{,}0437\ \mu_B. \qquad (53)$$

Cependant, ici encore, l'ordre de grandeur de $|\vec{m}_0^*|$ est comparable à celui que l'on déduit, pour un grand nombre de composés, des mesures de pouvoir rotatoire moyen (en supposant que le moment magnétique ne fait pas avec le moment électrique un angle trop voisin de 90°). M. Condon trouve, par exemple, pour l'alcool octylique secondaire, un moment magnétique de l'ordre de 0,01 μ_B.

Les données numériques que nous possédons nous permettent de calculer les intensités f et les facteurs de dissymétrie g (11) de la bande λ_0, en solution et dans le cristal.

L'intensité moyenne $\bar{f}_0$, mesurée en solution, est définie par la relation

$$\bar{f}_0 = \frac{8\pi^2 m}{3he^2}\,\frac{c}{\lambda_0}\,|\vec{p}_0|^2, \qquad (54)$$

où e et m représentent respectivement la charge et la masse de l'électron, tandis que l'intensité f_0 dans le cristal, suivant l'un des axes optiques, est égale à

$$f_0 = \frac{3}{2}\bar{f}_0 \sin^2\theta_0. \qquad (55)$$

On obtient, par conséquent,

$$\bar{f}_0 = 2{,}291, \qquad (56)$$

$$f_0 = 2{,}488. \qquad (57)$$

De même, le facteur de dissymétrie g_0 dans le cristal, suivant l'un des axes optiques, est défini par la relation

$$g_0 = \frac{8R_0}{3|\vec{p}_0|^2 \sin^2\theta_0}, \qquad (58)$$

tandis que le facteur de dissymétrie moyen $\bar{g}_0$, observable en solution, est représenté par

$$\bar{g}_0 = \frac{4\bar{R}_0}{|\vec{p}_0|^2}. \qquad (59)$$

Les valeurs numériques sont les suivantes :

$$g_0 = 8{,}020.10^{-5}, \qquad (60)$$

$$\bar{g}_0 = 0{,}9744.10^{-5}. \qquad (61)$$

Les relations (56), (57), (60) et (61) montrent que la bande λ_0 est une bande très intense, les facteurs de dissymétrie étant, de leur côté, très faibles, ce qui est conforme aux données expérimentales que l'on possède sur les rapports de f et g. L'anisotropie du facteur de dissymétrie, que la comparaison de (60) et (61) met en évidence, est liée à une anisotropie du dichroïsme circulaire, sur laquelle nous reviendrons dans un travail ultérieur (12).

8. **Utilisation du modèle de Kuhn.** — Nous allons nous efforcer maintenant d'adapter les données que nous avons rassemblées au paragraphe précédent au modèle moléculaire de Kuhn. Nous ferons d'ailleurs cette application, moins pour préciser davantage les données structurales de l'acide α, que pour jeter quelque lumière sur le modèle de Kuhn lui-même, dont la structure renferme, à n'en pas douter, une large part d'arbitraire.

Nous déterminons d'abord l'orientation du trièdre de Kuhn, que nous désignons par OXYZ, pour éviter toute confusion avec le trièdre constitué par les axes principaux de l'ellipsoïde de polarisabilité; les équations (A, 14) montrent que les moments électrique et magnétique liés aux deux fréquences caractéristiques du modèle sont situés dans le plan XOY. Par suite, celui-ci est confondu avec le plan (a, c), et l'axe OZ est dirigé suivant b. La position des axes OX et OY peut être déterminée au moyen de l'équation (A, 17); soient, en effet $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$, trois vecteurs unitaires portés par les axes de la molécule de Kuhn. Le vecteur $\vec{K}_l$ porté par l'un ou l'autre des axes optiques peut s'exprimer en fonction de $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ par la relation

$$\vec{K}_l = \sin\theta\cos\varphi\,\vec{i} + \sin\theta\sin\varphi\,\vec{j} + \cos\theta\,\vec{k}. \qquad (62)$$

et l'équation (A, 17) s'écrit dans le cas présent

$$R_0 = \frac{3}{2}\bar{R}_0\left[1 - \frac{1}{2}\sin^2\theta\left(1 - \frac{u_1^2 + u_2^2}{2u_1u_2}\sin 2\varphi\right)\right]. \qquad (63)$$

où u_1 et u_2 sont définis par (A, 15). Puisque OZ est porté par b, on a

$$\theta = \frac{\pi}{2} - V = 51°28'. \qquad (64)$$

(11) *Voir* par exemple [25], p. 55 et 99.

(12) *Voir* cependant [17], p. 72-76.

Par ailleurs, les équations (A, 14) permettent d'écrire

$$\frac{2u_1u_2}{u_1^2+u_2^2} = \frac{\vec{p}_0 . \vec{m}_0^*}{|\vec{p}_0| . |\vec{m}_0|} = \cos\gamma_0 = 0{,}06627. \quad (65)$$

La connaissance du rapport $\frac{R_0}{R_0}$ permet donc de déterminer 2φ. Il vient

$$\sin 2\varphi = 0{,}8110, \quad (66)$$

d'où

$$\varphi = 27°6' \quad \text{ou} \quad 63°54',$$

ce qui permet de placer les axes OX et OY sans qu'il soit possible de les distinguer. Nous adopterons, pour fixer les idées (*fig.* 3)

$$\varphi = 27°6'. \quad (67)$$

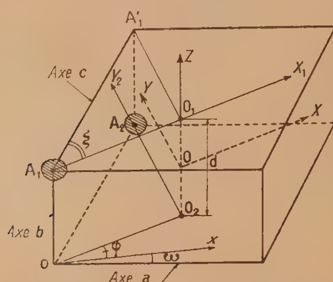


Fig. 3. — Orientation de la molécule de Kuhn dans la maille cristalline.

Oz étant parallèle à b, la structure cristalline de l'acide tartrique [2] montre que le modèle de Kuhn doit être légèrement modifié pour pouvoir s'y adapter. Les positions d'équilibre des particules (1) et (2) dont le couplage détermine l'activité optique ne peuvent plus être situés sur OZ, comme sur la figure 4, mais sur les axes O_1X_1 et O_2Y_2 (*fig.* 3), ce qui ne modifie pas les expressions des composantes matricielles des moments électrique et magnétique que nous avons calculées.

Dans ces conditions, le problème qui se pose est de savoir à quelle transition électronique on doit attribuer la fréquence caractéristique λ_0. Pour cela nous devons considérer deux faits :

a. l'orientation des axes du trièdre OXYZ qui exclut les électrons appartenant aux atomes O et H des groupes carboxyles [13].

b. la valeur de λ_0, et le potentiel d'activation qui s'en déduit

$$V_0 = \frac{hc}{e\lambda_0} = 5{,}3 \text{ V}. \quad (68)$$

Cette valeur indique que la transition responsable de λ_0 est probablement due à un électron de l'atome d'oxygène de l'un des groupes OH liés aux quatre atomes de carbone. Il est même possible de préciser de quel électron il s'agit, en suivant un raisonnement analogue à celui de MM. Gorin, Walter et Eyring [14]. Le potentiel d'activation de l'atome d'oxygène correspondant au passage d'un électron de l'état 2 p à l'état 3 s est d'environ 9 V. L'expérience enseigne cependant que les électrons de l'atome d'oxygène qui forment les liaisons de valence ont un potentiel d'ionisation plus élevé que ceux qui sont étrangers à ces liaisons et que ceux-ci ont un potentiel plus bas dans la molécule que dans l'atome libre. Par suite, l'électron en question est un des deux électrons 2 p de l'atome d'oxygène qui ne participe pas aux liaisons du groupe COH. Nous admettrons dans ce qui suit que les deux vibrations caractéristiques du modèle de Kuhn, dont l'une correspond à λ_0, sont dues aux deux atomes d'oxygène qui sont liés, dans le plan (a, b) aux carbones asymétriques, nous réservant de vérifier par la suite que nous obtenons, avec cette hypothèse, des résultats cohérents.

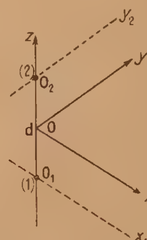


Fig. 4. — Modèle moléculaire de Kuhn.

Par suite, la longueur d de la molécule de Kuhn est égale, en première approximation, à la distance de deux plans menés par les centres de ces atomes parallèlement à (a, c). Si l'on adopte les diamètres des atomes de carbone et d'oxygène donnés par W. Bragg [4]

$$(\text{C}) = 1{,}54 \text{ Å}, \quad (\text{O}) = 1{,}30 \text{ Å}, \quad (69)$$

on trouve, en tenant compte des dimensions de la maille et de la molécule, un diamètre des atomes d'hydrogène égal à

$$(\text{H}) = 1{,}05 \text{ Å}, \quad (70)$$

ce qui est raisonnable. Les valeurs (69) et (70) permettent, après quelques calculs élémentaires, d'obtenir une estimation de d

$$d = 0{,}59 \text{ Å}. \quad (71)$$

[13] D'ailleurs, si les atomes d'oxygène des groupes carboxyles étaient à l'origine des deux transitions caractéristiques de la molécule de Kuhn, on en déduirait une valeur de d égale à 3,1 Å, ce qui indiquerait que l'électron responsable de la transition λ_0 est dans un état excité représenté par un nombre quantique principal égal à 13, ce qui est inadmissible.

Par ailleurs, les équations (A, 14) fournissent une valeur théorique plus précise de d. On peut écrire, en effet, pour la transition λ_0

$$\frac{|\vec{p}_0|}{|\vec{m}_0^*|} = \frac{2\chi_0\lambda_0}{\pi d}, \qquad (72)$$

avec

$$\chi_0 = 2\left[\left(\frac{n_0+1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{n_0}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2, \qquad (73)$$

où n_0 est le nombre quantique principal de l'électron responsable de λ_0.

Par suite, en tenant compte de (25) et (59)

$$d = \frac{\chi_0}{2\pi}\,\frac{\lambda_0 g_0}{\cos\gamma_0}. \qquad (74)$$

La comparaison de (71) et (74) donne, compte tenu des valeurs (51) et (61) de γ_0 et $\overline{g}_0$, la relation suivante :

$$\chi_0 = 10{,}76. \qquad (75)$$

Le nombre entier n_0 fournissant la valeur de χ_0 la plus rapprochée de (75) est

$$n_0 = 2, \qquad (76)$$

ce qui constitue une excellente confirmation du fait que l'électron considéré appartient à un atome d'oxygène, et se trouve dans l'état initial $2p$. Si nous admettons rigoureusement (76), il nous est possible de calculer une valeur de d plus précise que (71). On trouve, à l'aide de (73) et (74)

$$d = 0{,}54 \text{ Å}. \qquad (77)$$

Nous possédons maintenant les éléments nécessaires pour déterminer les caractéristiques de la molécule de Kuhn. L'angle ξ de la figure 3 est égal à

$$\xi = \pi - (\beta + \omega + \varphi) = 44°29', \qquad (78)$$

soit, très sensiblement, 45°. Le triangle $O_1A_1A_2$ est donc rectangle et isocèle, ce qui confirme, de façon frappante, le rôle symétrique joué par les particules (1) et (2). Les distances O_1A_1 et O_2A_2 ont pour valeur

$$O_1A_1 = O_2A_2 = 0{,}53 \text{ Å}. \qquad (79)$$

On a donc, sensiblement,

$$d \approx O_1A_1 \approx O_2A_2. \qquad (80)$$

Il nous reste à obtenir quelques renseignements sur le couplage des deux oscillateurs de notre modèle. La connaissance de d nous permet de déterminer, à partir de $\overline{R}_0$, le produit $u_1 u_2$. On a, en effet,

$$u_1 u_2 = \frac{8\pi c\overline{R}_0}{hd} = 6{,}294.10^6. \qquad (81)$$

Par suite, on déduit de (66)

$$u_1^2 + u_2^2 = \frac{2u_1u_2}{\cos\gamma_0} = 1{,}899.10^8, \qquad (82)$$

d'où l'on tire

$$(\mathrm{A})\begin{cases} u_1 = 13{,}77.10^3 \\ u_2 = \ \ 0{,}457.10^3 \end{cases} \quad \text{ou} \quad (\mathrm{B})\begin{cases} u_1 = \ \ 0{,}457.10^3 \\ u_2 = 13{,}77.10^3 \end{cases} \qquad (83)$$

Nous calculerons également la quantité

$$V_0 = \left(f_0\frac{e^2}{m}\right)^{\frac{1}{2}} = 25{,}04.10^3, \qquad (84)$$

qui nous sera utile par la suite.

Si nous identifions la transition λ_0 à l'une des transitions λ_1 ou λ_2 du modèle, et suivant que l'un ou l'autre des cas (A) ou (B) est réalisé, il existe quatre possibilités, dont les principales caractéristiques sont résumées dans le tableau II.

Tableau II.

	$\lambda_0=\lambda_1$, $f_0=f_1$. Cas (A).	$\lambda_0=\lambda_1$, $f_0=f_1$. Cas (B).		$\lambda_0=\lambda_2$, $f_0=f_2$. Cas (A).	$\lambda_0=\lambda_2$, $f_0=f_2$. Cas (B).
α	56°23′	88°57′	α	1°03′	33°37′
$\lvert\mathrm{tg}\,2\alpha\rvert$	2,38	0,0364	$\lvert\mathrm{tg}\,2\alpha\rvert$	0,0364	2,38
f_2	$1{,}195.10^{-3}$	2,395	f_1	2,395	$1{,}195.10^{-3}$
g_2	$\sim 4.10^{-2}$	$\sim 2.10^{-5}$	g	$\sim 2.10^{-5}$	$\sim 4.10^{-2}$
$\frac{k_{12}}{\sqrt{k_1k_2}}$	$\sim 1{,}50$	$\sim 0{,}055$	$\frac{k_{12}}{\sqrt{k_1k_2}}$	$\sim 0{,}055$	$\sim 1{,}50$

Indiquons brièvement comment les valeurs de ce tableau ont été calculées : Pour le cas représenté par la première colonne, par exemple, on peut écrire

$$u_1 = r_0\cos\alpha, \qquad (85)$$

d'où l'on déduit, à l'aide de (83) et (84), la valeur de α. On tire ensuite f_2 de la relation

$$u_2 = \left(f_2\frac{e^2}{m}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\alpha. \qquad (86)$$

On obtient les valeurs des fréquences caractéristiques du modèle en éliminant k_{12} entre les relations (A, 10) et (A, 12). Il vient, compte tenu de la valeur de α

$$\left.\begin{aligned} \nu_1 &= \frac{1}{2\pi}\left(3{,}278\,\frac{k_1}{m_1} - 2{,}278\,\frac{k_2}{m_2}\right)^{\frac{1}{2}}, \\ \nu_2 &= \frac{1}{2\pi}\left(2{,}278\,\frac{k_1}{m_1} - 3{,}278\,\frac{k_2}{m_2}\right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}\right\} \qquad (87)$$

Ces deux valeurs de ν_1 et ν_2 (dont l'une, ν_1, est

confondue avec $\nu_0 = \frac{c}{\lambda_0}$) ne peuvent être que très différentes. En effet, supposons un instant que ν_1 et ν_2 soient toutes deux voisines de ν_0 et participent simultanément à la bande active que nous considérons. Nous posons par exemple

$$\left.\begin{aligned} \nu_1 &= \nu_0 - \varepsilon, & \varepsilon &\ll \nu_0, \\ \nu_2 &= \nu_0 + \varepsilon', & \varepsilon' &\ll \nu_0. \end{aligned}\right\} \qquad (88)$$

Les forces rotatoires moyennes $\overline{R}_1$ et $\overline{R}_2$ étant égales et opposées, la rotation moyenne résultante peut s'écrire loin de ν_0 d'après (A, 5)

$$\rho = \frac{16\pi^2 N}{3hc}\,\frac{n^2+2}{3}\,\frac{2\overline{R}_1(\varepsilon+\varepsilon')\nu_0\nu^2}{(\nu_0^2-\nu^2)^2}. \qquad (89)$$

Cette expression est incompatible avec les résultats de l'expérience, car elle fournit des valeurs du rapport de dispersion systématiquement égales aux carrés des valeurs expérimentales.

Nous admettons donc, comme l'a fait M. Kuhn dans tous les cas qu'il a envisagés, que ν_2 appartient à l'ultraviolet de Schumann, et ne participe pas de façon sensible au pouvoir rotatoire dans le visible et le proche ultraviolet. Nous pouvons donc poser, pour fixer les idées

$$\nu_2 \sim 2\nu_1. \qquad (90)$$

On en déduit g_2, en tenant compte de la relation ([14])

$$g_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1}\,\frac{f_1 g_1}{f_2} \sim 2\,\frac{f_1 g_1}{f_2}. \qquad (91)$$

Par ailleurs, les relations (87) et (90) permettent d'écrire

$$\frac{k_2}{m_2} \sim 1,86\,\frac{k_1}{m_1}, \qquad (92)$$

et, par suite,

$$|\operatorname{tg} 2\alpha| = \frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}}\left|\frac{k_1}{m_1} - \frac{k_2}{m_2}\right|^{-1} \sim \frac{\sqrt{1,86}}{0,86}\,\frac{k_{12}}{\sqrt{k_1 k_2}}, \qquad (93)$$

d'où l'on déduit $\frac{k_{12}}{\sqrt{k_1 k_2}}$.

Dans le cas représenté par la deuxième colonne, au contraire, on trouve pour ν_1 et ν_2

$$\left.\begin{aligned} \nu_1 &\sim \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k_1}{m_1}\right)^{\frac{1}{2}}, \\ \nu_2 &\sim \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k_2}{m_2}\right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}\right\} \qquad (94)$$

Dans ce cas, en effet, étant donnée la valeur très faible de $|\operatorname{tg} 2\alpha|$, les mouvement des deux oscillateurs sont pratiquement indépendants. Par suite, on tire de (90) et (94)

$$\frac{k_2}{m_2} \sim 4\,\frac{k_1}{m_1}, \qquad (95)$$

([14]) *Voir* par exemple, [25], p. 145.

et, par conséquent,

$$|\operatorname{tg} 2\alpha| \sim \frac{2}{3}\,\frac{k_{12}}{\sqrt{k_1 k_2}}. \qquad (96)$$

Les quatre possibilités du tableau II ne conduisent, en fait, qu'à deux valeurs différentes du coefficient de couplage. La première est notable, la seconde négligeable. Il n'est pas possible, avec les valeurs numériques que nous possédons, de dire avec certitude laquelle de ces deux possibilités est effectivement réalisée ([15]).

En résumé, les résultats qui précèdent ont montré que le modèle de Kuhn, légèrement modifié, n'est pas incompatible avec les données numériques assez nombreuses que nous avons rassemblées. L'exactitude des valeurs de n_0 et de l'angle ξ, que l'application de ce modèle au cas de l'acide tartrique nous a permis de calculer, constitue même un succès assez net.

Cependant, cette application ne nous paraît pas très satisfaisante dans l'ensemble, car elle ne permet pas d'aller beaucoup plus loin que la théorie générale. Ceci tient essentiellement à ce que le modèle de Kuhn est assez arbitraire, et qu'il extrait des données de la structure à la fois trop et trop peu : Trop, en ce qu'il adjoint à la transition ν_0, que nous connaissons bien, une autre transition couplée avec la première, dont nous ne pouvons pas dire grand chose. Trop peu, en ce qu'il ne considère que la perturbation apportée au mouvement de l'oscillateur de fréquence propre ν_0 par un oscillateur choisi arbitrairement, négligeant les perturbations produites par les autres oscillateurs de la molécule.

Il semble, en fait, que, dans le cas de l'acide tartrique, une théorie « monoélectronique » du genre de celle que MM. Gorin, Walter et Eyring [10, 13, 14] ont appliquée à l'alcool butylique secondaire et aux sucres, permet de rendre compte de façon plus satisfaisante de l'activité optique, liée à la transition ν_0, dont nous avons étudié l'anisotropie. Cette transition peut être attribuée, comme nous l'avons dit, à un électron $2p$ de l'atome d'oxygène d'un groupe C—O—H ne participant pas aux liaisons. Le pouvoir rotatoire naît de la perturbation dissymétrique apportée à cette transition par les charges des autres atomes de la molécule. Une règle de « superposition optique », analogue à celle que Hudson a utilisée pour les sucres, permet, en première approximation, d'additionner les contributions des groupes COH de la molécule, en négligeant les

([15]) Il y a cependant de fortes présomptions en faveur des valeurs de la première et de la quatrième colonnes. En effet, étant donné le rôle très symétrique que jouent les deux particules dans le cas présent, les fréquences caractéristiques ne peuvent s'écarter sensiblement que si le coefficient de couplage est notable. Par ailleurs, l'intensité de la bande située dans l'ultraviolet de Schumann est assez faible dans ce cas, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux, qui montrent que l'influence des bandes plus lointaines que λ_0 est négligeable jusqu'à 2400 Å au moins.

interactions de ces groupes entre eux. On est conduit ainsi, en n'utilisant que l'approximation de Hartree, à une théorie générale assez satisfaisante du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique, sur laquelle nous ne nous étendrons pas ici, car elle dépasse, comme nous l'avons dit, le but que nous nous sommes fixé ici.

9. **Conclusion.** — L'étude de la structure cristalline, de la réfractivité, du pouvoir rotatoire moléculaire et du pouvoir rotatoire cristallin de l'acide tartrique nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

a. Nous avons montré, confirmant de façon précise les vues de M. Lucas, que les « anomalies » de dispersion rotatoire des solutions d'acide tartrique s'expliquent sans difficulté.

b. Nous avons mis en évidence l'anisotropie moléculaire de l'acide α, et nous l'avons interprétée quantitativement dans le cadre de la théorie générale développée dans (A. P.). Ceci nous a permis de déterminer, en position et en grandeur, les composantes matricielles des moments électrique et magnétique liés à la transition active du proche ultraviolet.

c. Nous avons appliqué enfin l'étude précédente au modèle de Kuhn, ce qui nous a permis d'en montrer les avantages et les limites, et de préciser un peu l'origine du pouvoir rotatoire lui-même, indépendamment de son anisotropie.

APPENDICE.

1. **Moments électrique et magnétique associés à une transition.** — Si $\vec{p}(q, q')$ est le moment électrique résultant du mouvement des électrons et des noyaux de la molécule non perturbée, on peut lui associer l'opérateur

$$\vec{p}\left(q, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}\right).$$

Les composantes de la matrice moment électrique sont alors définies par l'expression

$$\left(a\left|\vec{p}\right|b\right) = \int \psi_a^* \vec{p}\, \psi_b \, d\tau. \tag{1}$$

où ψ_a et ψ_b sont les fonctions d'onde liées aux états (a) et (b). Une définition analogue peut être donnée pour la matrice moment-magnétique, en considérant le moment $\vec{m}(q, \dot{q})$ qui résulte du mouvement orbital des particules de la molécule non perturbée.

2. **Polarisabilités et forces rotatoires.** — La polarisabilité d'une molécule située dans l'état (a) a pour expression :

$$\alpha_a = \frac{2}{3h}\sum_b \frac{\nu_{ab} S_{ab}}{\nu_{ab}^2 - \nu^2}, \tag{2}$$

S_{ab} est « l'intensité » de la transition $a \to b$. La valeur moyenne de S_{ab}, observable en solution, est définie par la relation

$$\bar{S}_{ab} = \left|\left(a\left|\vec{p}\right|b\right)\right|^2. \tag{3}$$

Plus généralement, la valeur de S_{ab} dans la direction définie par le vecteur unitaire $\vec{K}$ est égale à

$$S_{ab} = \frac{3}{2}\left\{\left|\left(a\left|\vec{p}\right|b\right)\right|^2 - \left(a\left|\vec{p}\right|b\right).\vec{K}\left(b\left|\vec{p}\right|a\right).\vec{K}\right\}. \tag{4}$$

De même, le pouvoir rotatoire d'un milieu composé de molécules situées dans l'état (a) a pour expression (en radians/cm)

$$\rho = \frac{16\pi^2 N}{3hc}\,\frac{n^2+2}{3}\sum_b \frac{\nu^2}{\nu_{ab}^2 - \nu^2} R_{ab}, \tag{5}$$

où R_{ab} est la « force rotatoire » liée à la transition $a \to b$. Valeur moyenne de R_{ab}

$$R_{ab} = Im\left\{\left(a\left|\vec{p}\right|b\right).\left(b\left|\vec{m}\right|a\right)\right\}. \tag{6}$$

Valeur de R_{ab} dans la direction $\vec{K}$

$$R_{ab} = \frac{3}{2} Im\left\{\left(a\left|\vec{p}\right|b\right).\left(b\left|\vec{m}\right|a\right) - \left(a\left|\vec{p}\right|b\right).\vec{K}\left(b\left|\vec{m}\right|a\right).\vec{K}\right\}. \tag{7}$$

3. **Modèle de Kuhn.** — Deux particules (1) et (2), de charges et masses respectives e_1 et m_1, e_2 et m_2, exécutent (*fig.* 4) des oscillations couplées dans deux directions rectangulaires $O_1 x_1$ et $O_2 y_2$; d est la distance de ces deux directions, mesurée suivant leur perpendiculaire commune.

Énergies potentielle et cinétique.

$$\left.\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} k_1 x_1^2 + k_{12} x_1 y_2 + \frac{1}{2} k_2 y_2^2, \\ T &= \frac{1}{2}(m_1 \dot{x}_1^2 + m_2 \dot{y}_2^2); \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

x_1 et y_2 : coordonnées à l'instant t des deux particules suivant $O_1 x_1$ et $O_2 y_2$; k_{12} : coefficient de couplage.

Normalisation. — On fait le changement de coordonnées

$$\left.\begin{aligned} (m_1)^{\frac{1}{2}} x_1 &= \xi_1 \cos\alpha + \xi_2 \sin\alpha, \\ (m_2)^{\frac{1}{2}} y_2 &= -\xi_1 \sin\alpha + \xi_2 \cos\alpha, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

α (angle de couplage) est défini par

$$\left(\frac{k_1}{m_1}-\frac{k_2}{m_2}\right)\sin 2\alpha+\frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}}\cos 2\alpha=0. \quad (10)$$

Énergies normalisées :

$$\left.\begin{aligned} U &= 2\pi^2(\nu_1^2\xi_1^2+\nu_2^2\xi_2^2), \\ T &= \frac{1}{2}(\dot{\xi}_1^2+\dot{\xi}_2^2). \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

ν_1, ν_2 : fréquences caractéristiques du modèle,

$$\left.\begin{aligned} \nu_1 &= \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k_1}{m_1}\cos^2\alpha-\frac{2k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}}\sin\alpha\cos\alpha+\frac{k_2}{m_2}\sin^2\alpha\right)^{\frac{1}{2}}, \\ \nu_2 &= \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k_1}{m_1}\sin^2\alpha+\frac{2k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}}\sin\alpha\cos\alpha+\frac{k_2}{m_2}\cos^2\alpha\right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Moments électrique et magnétique liés à chaque transition. — Si $(a)=(n_1,\ n_2)$ est l'état initial de la molécule, les quatre transitions qui donnent lieu à des valeurs non nulles de la force rotatoire sont celles qui conduisent aux états

$$\left.\begin{aligned} &\left.\begin{aligned}(b_1)&=(n_1+1,\ n_2)\\(b'_1)&=(n_1-1,\ n_2)\end{aligned}\right\}\text{ fréquence }\nu_1, \\ &\left.\begin{aligned}(b_2)&=(n_1,\ n_2+1)\\(b'_2)&=(n_1,\ n_2-1)\end{aligned}\right\}\text{ fréquence }\nu_2. \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Moments électrique et magnétique liés à ν_1 :

$$\left.\begin{aligned} (a|\vec{p}|b_1) &= \frac{1}{2\pi}\left(\frac{h}{\nu_1}\right)^{\frac{1}{2}}(u_1\vec{i}-u_2\vec{j})\left(\frac{n_1+1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}, \\ (b_1|\vec{m}|a) &= -i\frac{d}{4c}(h\nu_1)^{\frac{1}{2}}(u_1\vec{j}-u_2\vec{i})\left(\frac{n_1+1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}, \\ (a|\vec{p}|b'_1) &= \frac{1}{2\pi}\left(\frac{h}{\nu_1}\right)^{\frac{1}{2}}(u_1\vec{i}-u_2\vec{j})\left(\frac{n_1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}, \\ (b'_1|\vec{m}|a) &= i\frac{d}{4c}(h\nu_1)^{\frac{1}{2}}(u_1\vec{j}-u_2\vec{i})\left(\frac{n_1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

$\vec{i}$, $\vec{j}$: vecteurs unitaires portés par $O_1 x_1$ et $O_2 y_2$.

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= \frac{e_1}{\sqrt{m_1}}\cos\alpha, \\ u_2 &= \frac{e_2}{\sqrt{m_2}}\sin\alpha. \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Forces rotatoires. — Force rotatoire moyenne liée à ν_1 :

$$\bar{R}_1=\bar{R}_{ab_1}+\bar{R}_{ab'_1}=\frac{h}{2\pi}\frac{d}{4c}u_1 u_2. \quad (16)$$

Force rotatoire dans la direction définie par le vecteur unitaire $\vec{K}$:

$$R_1=\frac{3}{2}\bar{R}_1\left[1-\frac{1}{2}\sin^2\theta\left(1-\frac{u_1^2+u_2^2}{2u_1u_2}\sin 2\varphi\right)\right]. \quad (17)$$

θ, φ_i : longitude et colatitude de $\vec{K}$ dans le trièdre associé à la molécule de Kuhn.

En ce qui concerne les forces rotatoires liées à ν_2 :

$$\bar{R}_2=-\bar{R}_1, \qquad R_2=-R_1. \quad (18)$$

Manuscrit reçu le 1er août 1949.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Arndtsen. A. — *Ann. Chim. Phys.*, 1858, **54**, 403.
[2] Astbury W. T. — *Proc. Roy. Soc.*, 1922, **102**, 506.
[3] Beevers C. A. et Stern F. — *Nature*, 1948, **162**, 854.
[4] Bragg W. — *Phil. Mag.*, 1920, **40**, 169.
[5] Bruhat G. — Traité de Polarimétrie, Ed. *Revue d'Optique*, Paris, 1930.
[6] Bruhat G. — *Trans. Farad. Soc.*, 1930, **26**, 400.
[7] Bruhat G. et Legris R. — *Ann. de Physique*, 1930, **13**, 5.
[8] Cheneveau Ch. — *C. R. Acad. Sc.*, 1904, **138**, 1483.
[9] Condon E. U. — *Rev. Mod. Physics*, 1937, **9**, 432.
[10] Condon E. U., Altar W. et Eyring H. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 753.
[11] Descamps R. — *Thèse*, Bruxelles, 1928.
[12] Descloizeaux A. — *Mém. des Sav. etr. Acad. Paris*, 1867, **18**, 623.
[13] Gorin E, Kauzmann W. et Walter J. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 327.
[14] Gorin E., Walter J. et Eyring H. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 824.
[15] Groth P. — *Chem. Krist.*, vol. III, 303.
[16] Jaeger F. M., Ter Berg J. et Terpstra P. — *Proc. Akad. Amst.*, 1937, **40**, n° 7.
[17] Kuhn W. et Freudenberg K. — *Hand-und Jarhbuch der Chem. Phys.*, **8**, III.
[18] La Provostaye H. de. — *Ann. Chim. Phys.*, 1841, **3**, 129.
[19] Lévy M. — *Ann. de Physique* (sous presse).
[20] Longchambon L. — *Thèse*, Paris, 1923.
[21] Longchambon L. — *C. R. Acad. Sc.*, 1924, **178**, 951.
[22] Lowry, T. M. — Optical rotatory power, Londres, 1935.
[23] Lowry T. M. et Austin P. C. — *Phil. Trans.*, 1922, **222** A, 249.
[24] Lucas R. — *Ann. de Physique*, 1928, **9**, 381.
[25] Mathieu J. P. — Les théories moléculaires du pouvoir rotatoire naturel, Ed. C. N. R. S., 1946.
[26] Pagliarulo M. L. — *Acad. dei Lincei*, 1926, **4**, 199.
[27] Traube H. — *Jahrb. f. Miner*, 1894, **1**, 171.

RÉABSORPTION DU RAYONNEMENT DE FLUORESCENCE PRODUIT DANS UNE CHAMBRE D'IONISATION A GAZ, OU DANS UN COMPTEUR

Par H. TELLEZ-PLASENCIA,
Chargé de Recherches au C. N. R. S.
Laboratoire central des Services chimiques de l'État

et P. THÉRON,
Professeur au Lycée Janson-de-Sailly, de Paris.

Sommaire. — Le rayonnement de Rœntgen absorbé dans une enceinte remplie d'un gaz, libère une partie de son énergie sous forme de photoélectrons et d'électrons de recul, mais une autre partie est réémise sous forme de rayonnement de fluorescence. De celui-ci, une fraction s'échappe et est perdue pour les mesures, mais une autre fraction, qui peut être importante, est réabsorbée dans l'enceinte. Le but de ce travail est le calcul quantitatif de cette fraction que l'on peut déterminée expérimentalement en variant les dimensions de l'enceinte.

Dans un travail précédent, un de nous [1] a exposé une théorie de la transformation de l'énergie des rayons X en effet ionisant, qui est à la base de toutes les méthodes de mesure de ces rayons. Mais cette théorie était incomplète, car une partie du rayonnement absorbé donne lieu à la production de photons de fluorescence, dont quelques-uns sont réabsorbés dans le volume de mesure, et contribuent à augmenter l'énergie mesurée, tandis que d'autres s'en échappent, et sont définitivement perdus. Nous nous sommes attachés au calcul quantitatif de la fraction de cette énergie qui redevient utilisable.

Le même problème pourrait se poser, et en termes identiques, pour un compteur proportionnel, dans lequel on mesure, non seulement le nombre des chocs, mais leur amplitude, proportionnelle à l'énergie du photon ionisant. Il se pose encore, mais dans des conditions géométriques différentes, pour les émulsions photographiques (nous y consacrons un travail à part, qui sera publié prochainement).

Pour le cas actuel, la question a déjà été posée par Stockmeyer [2] mais d'une façon assez rudimentaire.

Le problème se pose de la façon suivante : Dans une chambre d'ionisation ayant les caractéristiques usuelles (champ électrique radial, sans distorsion aux extrémités, grâce à l'emploi d'électrodes de garde) le volume du gaz qui intervient dans l'ionisation mesurée a la forme d'un cylindre de rayon R_1 et de longueur X, disposé suivant l'axe de la chambre. Le rayon de celle-ci est R_2 et sa longueur utile est encore X (*fig.* 1).

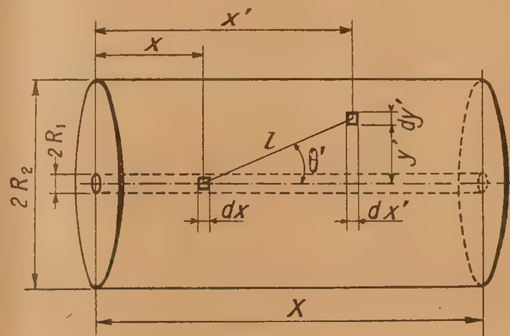


Fig. 1.

Si la surface d'entrée (base du cylindre de rayon R_1) reçoit n_0 quanta d'un rayonnement ionisant, l'élément dv, placé à la profondeur x reçoit, et transforme en rayonnement de fluorescence, la fraction de n_0 exprimée par

$$\mathrm{d}n_u = \mathrm{e}^{-\mu x} F \,\mathrm{d}v, \qquad (1)$$

μ est le coefficient d'absorption du rayonnement incident; F est le rendement global en fluorescence, dont la valeur est $F = Q_c\, u_{sc}$ (*voir* article cité) [1] : Q_c, u_{sc} sont les valeurs correspondantes au rayonnement de fluorescence du niveau C ($C = K, L$).

Du rayonnement de fluorescence ainsi produit,

l'élément dv', disposé à la distance l de dv, et dont les coordonnées sont x', y', θ', reçoit, retient, et transforme en travail électronique la fraction

$$\mathrm{d}n_{u'} = \mathrm{d}n_u \frac{1}{4\pi l^2} e^{-\mu_c l} \varepsilon_c \, \mathrm{d}v'. \qquad (2)$$

μ_c est le coefficient d'absorption du rayonnement de fluorescence, et ε_c le coefficient d'utilisation de ce rayonnement, exprimé par $\varepsilon_c = \alpha_c \tau_c + \sigma_{Ec}$ (*voir* article cité).

En tout, l'élément dv' aura la probabilité de recevoir et d'utiliser, pour un quantum primaire incident sur la surface du cylindre, dn_c quanta de fluorescence

$$\mathrm{d}n_c = (F e^{-\mu x} \, \mathrm{d}v)\left(\varepsilon_c \frac{1}{4\pi l^2} e^{-\mu_c l} \, \mathrm{d}v'\right) = \frac{F\varepsilon_c}{4\pi} \frac{1}{l^2} e^{-\mu x} e^{-\mu_c l} \, \mathrm{d}v \, \mathrm{d}v'. \qquad (3)$$

Expression qu'il s'agit d'intégrer pour tout le volume de la chambre, $V = \pi R^2 X$

$$N_c = \frac{F\varepsilon_c}{4\pi} \int_0^X \int_0^X \int_0^{R_1} \int_0^{R_2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{1}{l^2} e^{-\mu x} e^{-\mu_c l} \, \mathrm{d}v \, \mathrm{d}v'. \qquad (4)$$

En général on a $R_1 \ll R_2$; nous pouvons admettre que la distribution du rayonnement est uniforme dans le cylindre de rayon R_1; ainsi, d$v = \pi R_1^2$ dx. L'intégrale (4) devient une intégrale quadruple, par élimination des intégrales entre o et R_1 et entre o et 2π, pour le petit cylindre.

D'un autre côté, le système étant de révolution, on peut prendre pour dv' l'anneau engendré par la rotation, autour de l'axe, du petit rectangle dx' dy' (*fig.* 1)

$$\mathrm{d}v' = 2\pi y \, \mathrm{d}x' \, \mathrm{d}y'.$$

L'expression (4) deviendra donc

$$N_c = \frac{F\varepsilon_c R_1^2 \pi}{2} \int_{x=0}^X \int_{x'=0}^X \int_{y'=0}^{R_2} \frac{y}{l^2} e^{-\mu x} e^{-\mu_c l} \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}x' \, \mathrm{d}y'. \qquad (5)$$

La figure 1 montre que

$$l^2 = y^2 + (x - x')^2 \qquad \text{et} \qquad l = y \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}l}.$$

Alors nous pouvons faire

$$N_c = \frac{F\varepsilon_c R_1^2 \pi}{2} \times \int_{x=0}^X \int_{x'=0}^X \int_{l=|x-x'|}^{l=\sqrt{(x-x')^2+R^2}} e^{-\mu x} \frac{e^{-\mu_c l}}{l} \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}x' \, \mathrm{d}l. \qquad (6)$$

Dans cette expression apparaît l'intégrale

$$\int \frac{e^{-\mu_c l}}{l} \, \mathrm{d}l. \qquad (7)$$

Posons maintenant

$$\xi = \mu_c l, \qquad \mathrm{d}\xi = \mu_c \, \mathrm{d}l$$

et faisons

$$F(\xi) = \int_\xi^\infty \frac{e^{-\xi}}{\xi}. \qquad (8)$$

L'expression à intégrer est identique dans les équations (7) et (8). La fonction $F(\xi)$ oscille entre $F(\xi) = 0$ pour $\xi = \infty$, et $F(\xi) = \infty$ pour $\xi = 0$. Lorsque ξ tend vers zéro, le produit $\xi F(\xi)$ y tend aussi, Il existe des tables de cette fonction [3].

Nous ferons maintenant

$$u = \mu_c x, \qquad u' = \mu_c x',$$

$$U = \mu_c X, \qquad T = \mu_c R_2, \qquad v = u - u'.$$

L'expression (6) devient, en tenant compte de la définition (8)

$$N_c = \frac{F\varepsilon_c R_1^2 \pi}{2\mu_c^2} \iint_{(D)} e^{-\frac{\mu}{\mu_c} u} \times \left[F(v) - F\left(\sqrt{v^2 + T^2}\right)\right] \mathrm{d}u \, \mathrm{d}u'. \qquad (9)$$

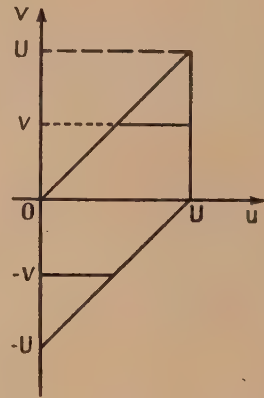


Fig. 2.

Ainsi que le montre la figure 2, le domaine d'intégration D est un parallélogramme : pour $u = U$, v varie entre o et U; pour $u = 0$, v varie entre o et $-U$; pour les valeurs intermédiaires, entre $+u$ et $-(u - U)$. Dans ces conditions, l'intégrale (9) peut être remplacée par une intégration sur le parallélogramme (u, v) et les différentielles du du' par du dv.

Nous pouvons donc prendre d'abord une valeur positive de v, puis la même valeur négative, et intégrer la fonction en u; ensuite, intégrer pour toutes les valeurs de v, entre o et U. L'expression (9) devient ainsi

$$N_c = \frac{F\varepsilon_c R_1^2 \pi}{2\mu_c^2} \int_{v=0}^U \left[\int_v^U e^{-\frac{\mu}{\mu_c} u} \, \mathrm{d}u + \int_0^{U-v} e^{-\frac{\mu}{\mu_c} u} \, \mathrm{d}u\right] \times \left[F(v) - F\left(\sqrt{v^2 + T^2}\right)\right] \mathrm{d}v. \qquad (10)$$

L'intégration en u est aisée. On aura

$$N_c = \frac{F\varepsilon_c R_1^2 \pi}{2\mu\mu_c} \int_{v=0}^{U} \left[1 - e^{-\mu X} + e^{-\frac{\mu}{\mu_c} v} - e^{-\mu X + \frac{\mu}{\mu_c} v}\right]\left[F(v) - F\left(\sqrt{v^2 + T^2}\right)\right] dv. \tag{11}$$

L'intégration en v se fait par parties, en tenant compte de la définition (8) et de la propriété de $vF(v)$ de tendre vers zéro avec v.

$$N_c = \frac{F\varepsilon_c R_1^2 \pi}{2\mu\mu_c} \left| U(1 - e^{-\mu X})\left\{F(U) - F\left(\sqrt{U^2 + T^2}\right)\right\} \right.$$
$$\left. + \int_0^U \left\{(1 - e^{-\mu X})v + \frac{\mu_c}{\mu}\left(1 - e^{-\frac{\mu}{\mu_c} v} + e^{-\mu X} - e^{-\mu X + \frac{\mu}{\mu_c} v}\right)\right\}\left\{\frac{e^{-v}}{v} - \frac{e^{-\sqrt{v^2+T^2}}}{v^2 + T^2} v\right\} dv\right]. \tag{12}$$

Nous pouvons changer la variable v par $t = \frac{v}{U}$ dont les valeurs sont comprises entre 0 et 1. Si nous sortons en même temps le facteur $(1 - e^{-\mu X})$, l'intégrale se transformera en

$$N_c = \frac{\pi}{2} F\varepsilon_c R_1^2 X \frac{1 - e^{-\mu X}}{\mu}\left[F(U) - F\left(\sqrt{U^2 + T^2}\right) + \int_0^1 \left\{1 + \frac{1 - e^{-\mu X t} + e^{-\mu X} - e^{-\mu X + \mu X t}}{(1 - e^{-\mu X})\mu X t}\right\}\right.$$
$$\left. \times \left\{e^{-Ut} - \frac{X^2 t^2}{R_2^2 + X^2 t^2} e^{-\sqrt{T^2 + U^2 t^2}}\right\} dt\right]. \tag{13}$$

Cette expression peut être utilisée pour réaliser une intégration numérique ou graphique. Elle comporte trois groupes de fonctions :

1° des fonctions du type de la formule (8). Cette fonction ne dépend que de la valeur numérique de son argument, et une seule table sert pour tous les cas.

2° Le premier des deux groupes placés sous le signe intégral. Il a la forme

$$G(t) = 1 + \frac{\sinh\frac{\mu X t}{2}}{\frac{\mu X t}{2}} \; \frac{\sinh\frac{\mu X(1-t)}{2}}{\sinh\frac{\mu X}{2}}. \tag{14}$$

La fonction $G(t)$ ne dépend que du seul produit μX et de la variable t. Les courbes de cette fonction ont toutes les mêmes extrémités (*fig.* 3) : A (0,2) et B (1,1). Elles ont deux points d'inflexion dont un se trouve toujours en $t = \frac{1}{2}$. La tangente au point B est toujours la droite AB $= 2 - t$ avec laquelle tendent à se confondre les courbes pour $\mu X \to 0$. Il est également facile de faire des tables de la fonction $G(t)$.

3° Le deuxième des groupes placés sous le signe intégrale, que l'on peut écrire (en multipliant les deux membres de la fraction qui y figure par μ_c) :

$$H(t) = e^{-Ut} - \frac{U^2 t^2}{T^2 + U^2 t^2} e^{-\sqrt{T^2 + U^2 t^2}}. \tag{15}$$

Cette fonction dépend des dimensions de l'instrument, X et R_2 et de μ_c, ainsi que de la variable t. Il est encore facile de faire des tables de cette fonction.

Les produits $G(t)\,H(t)$, pour des valeurs de t comprises entre 0 et 1, nous donnent la courbe à intégrer, et de là nous déduirons N_c en appliquant la formule (13).

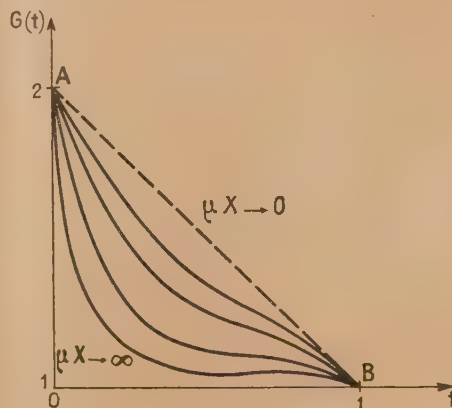


Fig. 3.

Du point de vue physique, la formule (13) peut se décomposer également en trois groupes de fonctions : les unes, qui dépendent du rayonnement incident, et varient avec la longueur d'onde de celui-ci; les autres, qui ne dépendent que du rayonnement de fluorescence, et sont indépendants de la longueur d'onde incidente; les autres enfin, qui dépendent surtout de la géométrie du système.

Nous rappellerons que nous avons fait

$$\left.\begin{array}{l} F = \tau Q_c u_{sc}, \qquad \varepsilon_c = \alpha_c \tau_c + \sigma_{Ec}, \\ U = \mu_c X, \qquad T = \mu_c R_2, \qquad v = \mu_c(x - x'), \\ t = \dfrac{v}{U} = \dfrac{(x - x')}{X}. \end{array}\right\} \tag{16}$$

De ces facteurs, seul τ, qui figure dans F, est une fonction de la longueur d'onde incidente; les autres facteurs de F et de ε_c dépendent de celle du rayonnement de fluorescence. U, T sont des facteurs géométriques, mesurés en unités $\frac{1}{\mu_c}$; t est un facteur purement numérique.

Enfin, dans la formule (13) apparaît l'expression $1 - e^{-\mu X}$ identique à γ [formule (1) de notre article cité].

Si nous désignons par K l'expression entre crochets de la formule (13) et par S le produit

$$S = \frac{F\varepsilon_c}{\tau},$$

nous pourrons donc écrire

$$N_c = \frac{\pi R_1^2 X}{2} SK\tau\gamma. \tag{17}$$

N_c exprime la probabilité pour qu'un quantum incident sur la surface de la chambre, donne lieu à la réabsorption d'un quantum de fluorescence. Pour n_0 quanta incidents, il y aura donc $n_0 N_c$ quanta de fluorescence réabsorbés.

L'énergie de chacun de ces derniers est

$$h\nu_c = \frac{hc}{\lambda_c} \tag{18}$$

et le nombre n_0, en fonction de l'énergie incidente I_0 est

$$n_0 = \frac{I_0}{h\nu} = I_0 \frac{\lambda}{hc}.$$

L'énergie totale du rayonnement de fluorescence réabsorbé devient

$$E_c = n_0 N_c h\nu_c = I_0 N_c \frac{\lambda}{\lambda_c}. \tag{19}$$

En faisant, comme dans notre article cité, $M = \frac{\lambda}{\lambda_c}$ et $I_0 = n_0 h\nu$, nous aurons en vertu de la formule (17)

$$E_c = n_0 h\nu\tau\gamma\left(M\frac{\pi R_1^2 X}{2} SK\right). \tag{20}$$

Cette expression est entièrement homogène avec la formule (13) de notre premier article : l'expression entre parenthèses est l'équivalente de α, facteur d'utilisation des photoélectrons primaires et secondaires. Ici S est un facteur de production et d'utilisation du rayonnement de fluorescence, constant pour chaque corps, et K un facteur géométrique, dépendant des longueurs d'onde des rayonnements incident et secondaire qui modifie la forme linéaire de α. En outre, tandis que la fonction α est de la forme $1 - kM$, ce nouveau terme aurait la forme $k'M$: il tendrait donc à augmenter avec λ, et à diminuer la pente de α.

Dans un article ultérieur nous donnerons des tables des valeurs numériques de ces fonctions.

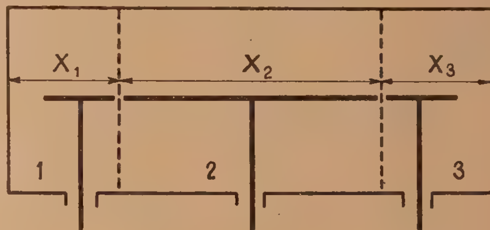


Fig. 4.

Un problème accessoire se pose dans le cas où l'on emploie une chambre d'ionisation avec électrodes de garde. Le volume utile 2 (*fig.* 4) reçoit le rayonnement de fluorescence précédent de volumes de garde 1 et 3. Pour corriger cet effet, on fera le calcul de l'énergie réabsorbée pour le volume 1, avec une énergie incidente I_0; et pour le volume 3, avec l'énergie incidente $I_0 e^{-\mu(X_1+X_2)}$, X_1 et X_2 étant les longueurs des volumes 1 et 2; enfin, pour le volume total, 1 + 2 + 3, avec l'énergie incidente I_0; on soustraira ensuite du résultat de cette dernière mesure ceux des deux premières.

Manuscrit reçu le 21 septembre 1949.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Tellez Plasencia H. — *Journal de Physique*, 1948, **9**, 230-235.
[2] Stockmeyer W. — *Ann. Physik*, 1932, **12**, 71.
[3] Marcel Boll. — *Tables numériques universelles*, Paris, Dunod, 1947. Tables 32 *b*, *c*, p. 366, 368, 369, colonne 2 (exponentielle intégrale).

LE COUPLAGE DES VARIABLES DE SPINEUR D'UN SYSTÈME D'ÉLECTRONS DE DIRAC

Par JEAN G. VALATIN.
Institut Henri Poincaré, Paris.

Sommaire. — Les valeurs propres des opérateurs (2) caractérisant le couplage des variables de spineur d'un système d'électrons de Dirac sont déterminées à l'aide de la théorie des représentations du groupe des rotations des espaces à 4, 5 et 6 dimensions. Les ondeurs d'une propriété de symétrie définie correspondent à la fois à des représentations irréductibles du groupe linéaire de l'espace R_4 à 4 dimensions et du groupe des rotations d'un espace à 6 dimensions. Les valeurs propres de l'opérateur M^2 du carré du moment magnétique propre résultant d'un système d'électrons sont $2\{M_+(M_+ + 1) + M_-(M_- + 1)\} - S(S+1)$ avec des M_+, M_-, S entiers ou demi-entiers.

Tandis que dans la théorie de l'électron de Pauli le couplage des variables de spin d'un système d'électrons est caractérisé d'une façon univoque par les valeurs du carré du spin résultant, dans le cas de l'électron de Dirac les possibilités de couplage des quatre variables de spineur sont beaucoup plus variées, et l'on peut introduire de nombreux opérateurs en dehors du spin résultant pour caractériser ce couplage. Il paraît être intéressant de faire une étude systématique de ces opérateurs et de déterminer leurs valeurs propres possibles.

Les mêmes quantités se retrouvent dans la théorie de la fusion des particules à spin [1], [2] et dans la description approximative du noyau atomique où les quatre variables de Dirac sont remplacées par les 2×2 variables du spin et du spin isotopique [3]. Du point de vue formel, la seule différence par rapport à une théorie des particules à spin est que les composantes de la fonction d'onde d'un système d'électrons dépendent des coordonnées de f électrons au lieu des coordonnées d'une seule particule. Cependant l'interprétation physique des différentes quantités doit être différente dans les deux cas.

Nous étudierons le couplage des variables de spineur d'un nombre déterminé f d'électrons dans l'espace de configuration. En introduisant, par la méthode de la seconde quantification, les opérateurs correspondants de la théorie de l'électron négatif et positif, les résultats peuvent être réinterprétés également avec un nombre indéterminé de particules.

Les opérateurs à étudier. — Soient $\gamma_1^{(\nu)}$, $\gamma_2^{(\nu)}$, $\gamma_3^{(\nu)}$, $\gamma_4^{(\nu)}$ les matrices de Dirac du $\nu^{\text{ième}}$ électron, définies dans l'espace R_4 correspondant aux quatre composantes d'une fonction d'onde de Dirac. On a les relations

$$\frac{1}{2}(\gamma_i^{(\nu)}\gamma_k^{(\mu)} + \gamma_k^{(\mu)}\gamma_i^{(\nu)}) = \delta_{ik}\delta_{\nu\mu}.$$

Écrivons

$$\gamma_{ik}^{(\nu)} = \gamma_i^{(\nu)}\gamma_k^{(\nu)}, \qquad \gamma^{(\nu)} = \gamma_1^{(\nu)}\gamma_2^{(\nu)}\gamma_3^{(\nu)}\gamma_4^{(\nu)}.$$

En choisissant dans un système de référence donné des $\gamma_i^{(\nu)}$ hermitiens, on peut introduire les opérateurs hermitiens suivants :

$$\left.\begin{aligned}
&\mathbf{S}_1 = -i\mathbf{S}_{23} = -\frac{i}{2}\sum_{\nu=1}^{f}\gamma_{23}^{(\nu)}; && \mathbf{V}_1 = -i\mathbf{S}_{14} = -\frac{i}{2}\sum_{\nu=1}^{f}\gamma_{14}^{(\nu)};\\
&\mathbf{S}_2 = -i\mathbf{S}_{31} = -\frac{i}{2}\sum_{\nu=1}^{f}\gamma_{31}^{(\nu)}; && \mathbf{V}_2 = -i\mathbf{S}_{24} = -\frac{i}{2}\sum_{\nu=1}^{f}\gamma_{24}^{(\nu)};\\
&\mathbf{S}_3 = -i\mathbf{S}_{12} = -\frac{i}{2}\sum_{\nu=1}^{f}\gamma_{12}^{(\nu)}; && \mathbf{V}_3 = -i\mathbf{S}_{34} = -\frac{i}{2}\sum_{\nu=1}^{f}\gamma_{34}^{(\nu)};\\
&\qquad\qquad \mathbf{W} = -i\mathbf{S}_{05} = -\frac{1}{2}\sum_{\nu=1}^{f}\gamma^{(\nu)};\\
&\mathbf{N}_1 = -i\mathbf{S}_{01} = \frac{1}{2}\sum_{\nu=1}^{f}\gamma_1^{(\nu)}, && \mathbf{M}_1 = -i\mathbf{S}_{15} = \frac{i}{2}\sum_{\nu=1}^{f}\gamma_1^{(\nu)}\gamma^{(\nu)},\\
&\mathbf{N}_2 = -i\mathbf{S}_{02} = \frac{1}{2}\sum_{\nu=1}^{f}\gamma_2^{(\nu)}, && \mathbf{M}_2 = -i\mathbf{S}_{25} = \frac{i}{2}\sum_{\nu=1}^{f}\gamma_2^{(\nu)}\gamma^{(\nu)}.\\
&\mathbf{N}_3 = -i\mathbf{S}_{03} = \frac{1}{2}\sum_{\nu=1}^{f}\gamma_3^{(\nu)}, && \mathbf{M}_3 = -i\mathbf{S}_{35} = \frac{i}{2}\sum_{\nu=1}^{f}\gamma_3^{(\nu)}\gamma^{(\nu)}.\\
&\mathbf{N}_4 = -i\mathbf{S}_{04} = \frac{1}{2}\sum_{\nu=1}^{f}\gamma_4^{(\nu)}; && \mathbf{M}_4 = -i\mathbf{S}_{45} = \frac{i}{2}\sum_{\nu=1}^{f}\gamma_4^{(\nu)}\gamma^{(\nu)}.
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Les 15 opérateurs (1) satisfont aux mêmes relations de commutation que les opérateurs correspondants de Dirac dans le cas $f = 1$. Pour les opérateurs $\mathbf{S}_{ik} = -\mathbf{S}_{ki}$ on a les relations de structure du groupe des rotations

$$\left.\begin{aligned}
&\mathbf{S}_{ik}\mathbf{S}_{lm} - \mathbf{S}_{lm}\mathbf{S}_{ik} = \delta_{kl}\mathbf{S}_{im} + \delta_{im}\mathbf{S}_{kl} - \delta_{il}\mathbf{S}_{km} - \delta_{km}\mathbf{S}_{il}\\
&\qquad (i, k = 0, 1, 2, 3, 4, 5).
\end{aligned}\right\} \quad (1^a)$$

Ces relations sont explicitées dans le tableau I contenant les commutateurs des opérateurs (1).

Par une transformation de Lorentz laissant invariant les états des électrons, les opérateurs $\mathbf{S}_i$, $\mathbf{V}_k$ se transforment comme les composantes d'un tenseur

antisymétrique du second rang, **W** est un pseudo-invariant, les $\mathbf{N}_\mu$ se transforment comme les composantes d'un quadrivecteur, les $\mathbf{M}_\mu$ comme les composantes d'un pseudo-quadrivecteur.

TABLEAU I.

	S_1.	S_2.	S_3.	V_1.	V_2.	V_3.	W.	N_1.	N_2.	N_3.	N_4.	M_1.	M_2.	M_3.	M_4
S_1	0	iS_3	$-iS_2$	0	iV_3	$-iV_2$	0	0	iN_3	$-iN_2$	0	0	iM_3	$-iM_2$	
S_2	$-iS_3$	0	iS_1	$-iV_3$	0	iV_1	0	$-iN_3$	0	iN_1	0	$-iM_3$	0	iM_1	
S_3	iS_2	$-iS_1$	0	iV_2	$-iV_1$	0	0	iN_2	$-iN_1$	0	0	iM_2	$-iM_1$	0	
V_1	0	iV_3	$-iV_2$	0	iS_3	$-iS_2$	0	iN_4	0	0	$-iN_1$	iM_4	0	0	$-i$[illegible]
V_2	$-iV_3$	0	iV_1	$-iS_2$	0	iS_1	0	0	iN_4	0	$-iN_2$	0	iM_4	0	$-i$[illegible]
V_3	iV_2	$-iV_1$	0	iS_2	$-iS_1$	0	0	0	0	iN_4	$-iN_3$	0	0	iM_4	$-i$[illegible]
W	0	0	0	0	0	0	0	iM_1	iM_2	iM_3	iM_4	$-iN_1$	$-iN_2$	$-iN_3$	$-i$[illegible]
N_1	0	iN_3	$-iN_2$	$-iN_4$	0	0	$-iM_1$	0	iS_3	$-iS_2$	iV_1	iW	0	0	
N_2	$-iN_3$	0	iN_1	0	$-iN_4$	0	$-iM_2$	$-iS_3$	0	iS_1	iV_2	0	iW	0	
N_3	iN_2	$-iN_1$	0	0	0	$-iN_4$	$-iM_3$	iS_2	$-iS_1$	0	iV_3	0	0	iW	
N_4	0	0	0	iN_1	iN_2	iN_3	$-iM_4$	$-iV_1$	$-iV_2$	$-iV_3$	0	0	0	0	i[illegible]
M_1	0	iM_3	$-iM_2$	$-iM_4$	0	0	iN_1	$-iW$	0	0	0	0	iS_3	$-iS_2$	i[illegible]
M_2	$-iM_3$	0	iM_1	0	$-iM_4$	0	iN_2	0	$-iW$	0	0	$-iS_3$	0	iS_1	i[illegible]
M_3	iM_2	$-iM_1$	0	0	0	$-iM_4$	iN_3	0	0	$-iW$	0	iS_2	$-iS_1$	0	i[illegible]
M_4	0	0	0	iM_1	iM_2	iM_3	iN_4	0	0	0	$-iW$	$-iV_1$	$-iV_2$	$-iV_3$	

Tandis que les opérateurs (1) ne conservent pas l'hermiticité par une transformation de Lorentz, on peut former à partir de ces opérateurs des quantités invariantes relativistes quadratiques dont l'hermiticité est conservative et dont les valeurs propres caractérisent le couplage des variables de spineur de façon invariante relativiste. Nous étudierons les quantités suivantes :

$$\left.\begin{array}{ll} \mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_3^2, & \mathbf{V}^2 = \mathbf{V}_1^2 + \mathbf{V}_2^2 + \mathbf{V}_3^2, \\ \mathbf{S}^2 + \mathbf{V}^2, & (\mathbf{S}.\mathbf{V}) = \mathbf{S}_1\mathbf{V}_1 + \mathbf{S}_2\mathbf{V}_2 + \mathbf{S}_3\mathbf{V}_3, \\ \mathbf{N}^2 = \mathbf{N}_1^2 + \mathbf{N}_2^2 + \mathbf{N}_3^2, & \mathbf{M}^2 = \mathbf{M}_1^2 + \mathbf{M}_2^2 + \mathbf{M}_3^2, \\ \mathfrak{N}^2 = \mathbf{N}^2 + \mathbf{N}_4^2, & \mathfrak{M}^2 = \mathbf{M}^2 + \mathbf{M}_4^2; \\ \mathbf{W}^2 + \mathfrak{N}^2, & \mathbf{W}^2 + \mathfrak{M}^2, \\ \multicolumn{2}{c}{\mathbf{U}^2 = \mathbf{S}^2 + \mathbf{V}^2 + \mathbf{W}^2 + \mathfrak{N}^2 + \mathfrak{M}^2.} \end{array}\right\} \quad (2)$$

$\mathbf{S}^2+\mathbf{V}^2$, $\mathfrak{N}^2$, $\mathfrak{M}^2$, $\mathbf{W}^2+\mathfrak{N}^2$, $\mathbf{W}^2+\mathfrak{M}^2$, $\mathbf{U}^2$ sont des invariants relativistes, $(\mathbf{S}.\mathbf{V})$ est un pseudo-invariant.

Groupe des rotations de l'espace à 4 dimensions. Valeurs propres de $\mathbf{S}^2+\mathbf{V}^2$, $(\mathbf{S}.\mathbf{V})$, $\mathbf{V}^2$. — Les opérateurs $\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_2$, $\mathbf{S}_3$, $\mathbf{V}_1$, $\mathbf{V}_2$, $\mathbf{V}_3$ sont les opérateurs hermitiens de l'espace R_4^f à 4^f dimensions correspondant aux transformations infinitésimales du groupe de Lorentz. $\mathbf{S}^2$ est l'opérateur du carré du spin résultant et il commute avec les composantes $\mathbf{S}_i$. $\mathbf{V}^2$ peut être interprété comme le carré du courant électrique fini résultant. $\mathbf{V}^2$ commute avec S^2, mais il ne commute pas avec les composantes $\mathbf{V}_i$. L'invariant $\mathbf{S}^2+\mathbf{V}^2$ et le pseudo-invariant $(\mathbf{S}.\mathbf{V})$ commutent entre eux et avec les 6 opérateurs $\mathbf{S}_i$, $\mathbf{V}_k$. En introduisant les opérateurs

$$\left.\begin{array}{l} \mathbf{S}_1^{(1)} = \frac{1}{2}(\mathbf{S}_1 + \mathbf{V}_1), \\ \mathbf{S}_2^{(1)} = \frac{1}{2}(\mathbf{S}_2 + \mathbf{V}_2), \\ \mathbf{S}_3^{(1)} = \frac{1}{2}(\mathbf{S}_3 + \mathbf{V}_3); \end{array}\right\} \quad (3^a)$$

$$\left.\begin{array}{l} \mathbf{S}_1^{(2)} = \frac{1}{2}(\mathbf{S}_1 - \mathbf{V}_1), \\ \mathbf{S}_2^{(2)} = \frac{1}{2}(\mathbf{S}_2 - \mathbf{V}_2), \\ \mathbf{S}_3^{(2)} = \frac{1}{2}(\mathbf{S}_3 - \mathbf{V}_3). \end{array}\right\} \quad (3^b)$$

avec

$$\left.\begin{array}{l} \mathbf{S}_1^{(1)} + \mathbf{S}_1^{(2)} = \mathbf{S}_1, \\ \mathbf{S}_2^{(1)} + \mathbf{S}_2^{(2)} = \mathbf{S}_2, \\ \mathbf{S}_3^{(1)} + \mathbf{S}_3^{(2)} = \mathbf{S}_3; \end{array}\right\} \quad (3^c)$$

$$\left.\begin{array}{l} \mathbf{S}^{(1)2} = \mathbf{S}_1^{(1)2} + \mathbf{S}_2^{(1)2} + \mathbf{S}_3^{(1)2}, \\ \mathbf{S}^{(2)2} = \mathbf{S}_1^{(2)2} + \mathbf{S}_2^{(2)2} + \mathbf{S}_3^{(2)2}. \end{array}\right\} \quad (3^d)$$

on a les relations de commutation

$$\begin{array}{ll} \mathbf{S}_1^{(1)}\mathbf{S}_2^{(1)} - \mathbf{S}_2^{(1)}\mathbf{S}_1^{(1)} = i\mathbf{S}_3^{(1)}, & \dots \quad (\text{cycl.}), \\ \mathbf{S}_1^{(2)}\mathbf{S}_2^{(2)} - \mathbf{S}_2^{(2)}\mathbf{S}_1^{(2)} = i\mathbf{S}_3^{(2)}, & \dots \quad (\text{cycl.}), \\ \mathbf{S}_i^{(1)}\mathbf{S}_k^{(2)} = \mathbf{S}_k^{(2)}\mathbf{S}_i^{(1)} & (i, k = 1, 2, 3). \end{array}$$

Les opérateurs ($3a$) et ($3b$) satisfont donc aux mêmes relations de commutation que les composantes de spin, et les opérateurs ($3a$) commutent avec les opérateurs ($3b$).

Les propriétés de ces opérateurs peuvent être déduites des relations de commutation indépendamment de la représentation spéciale (1) et sont connues dans la théorie des particules à spin [2], [4]. Par une rotation de l'espace à 3 dimensions les opérateurs ($3a$) et ($3b$) se transforment comme les composantes d'un vecteur, par une transformation de Lorentz sans inversion comme les composantes du spineur symétrique $\mathbf{A}_1^f$. L'opérateur $\mathbf{S}^{(1)2}$ commute avec $\mathbf{S}^{(2)2}$. $\mathbf{S}^{(1)2}$ a des valeurs propres $S_1(S_1+1)$, $\mathbf{S}^{(2)2}$ des valeurs propres $S_2(S_2+1)$. Dans le cas de f impair, l'un des nombres S_1, S_2 est entier l'autre demi-entier, dans le cas de f pair tous les deux sont

entiers ou demi-entiers. Dans la notation spinorielle, S_1 caractérise le couplage des indices non-pointés, S_2 le couplage des indices pointés du spineur $u^{\dot{a},\dot{b},\ldots,\dot{m}}_{\alpha,\beta,\ldots,\omega}$. S_1, S_2 définissent une représentation à $(2S_1+1)(2S_2+1)$ dimensions du groupe de Lorentz sans inversion, tandis qu'une inversion spatiale correspond à l'interversion du rôle de S_1 et S_2, et la représentation correspondante du groupe complet de Lorentz a dans le cas $S_1 \neq S_2$ $2(2S_1+1)\times(2S_2+1)$ dimensions.

Les propriétés de transformation relativistes des composantes des fonctions d'onde d'un système de particules sont donc caractérisées par les nombres quantiques S_1, S_2. Dans un état caractérisé par S_1, S_2 les valeurs possibles du nombre quantique S du spin résultant sont selon (3*c*) $S = S_1 + S_2$, $S_1 + S_2 - 1$, ..., $|S_1 - S_2|$. Les nombres quantiques possibles S_1, S_2 d'un système obtenu par la composition de deux systèmes caractérisés par les valeurs S'_1, S'_2 et S''_1, S''_2 peuvent être déterminés par la règle simple de la composition du spin résultant.

Pour les valeurs propres possibles de l'invariant $\mathbf{S}^2+\mathbf{V}^2$ et du pseudo-invariant $(\mathbf{S}.\mathbf{V})$ il résulte des relations

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{S}^{(1)^2} &= \left(\frac{\vec{\mathbf{S}}+\vec{\mathbf{V}}}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}\{\mathbf{S}^2+\mathbf{V}^2+2(\mathbf{S}.\mathbf{V})\}, \\ \mathbf{S}^{(2)^2} &= \left(\frac{\vec{\mathbf{S}}-\vec{\mathbf{V}}}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}\{\mathbf{S}^2+\mathbf{V}^2-2(\mathbf{S}.\mathbf{V})\}, \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

que

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{S}^2+\mathbf{V}^2 &: \quad 2\{S_1(S_1+1)+S_2(S_2+1)\}, \\ (\mathbf{S}.\mathbf{V}) &: \quad S_1(S_1+1)-S_2(S_2+1). \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Les valeurs propres de l'opérateur $\mathbf{V}^2$ sont

$$\mathbf{V}^2 : \quad 2\{S_1(S_1+1)+S_2(S_2+1)\} - S(S+1). \quad (6)$$

Valeurs propres de $\mathbf{N}^2$ et $\mathbf{M}^2$, couplage des moments magnétiques. — Les relations (1*a*) ou le tableau I montrent que les opérateurs $\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_2$, $\mathbf{S}_3$, $\mathbf{V}_1$, $\mathbf{V}_2$, $\mathbf{V}_3$, les opérateurs $\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_2$, $\mathbf{S}_3$, $\mathbf{N}_1$, $\mathbf{N}_2$, $\mathbf{N}_3$ et les opérateurs $\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_2$, $\mathbf{S}_3$, $\mathbf{M}_1$, $\mathbf{M}_2$, $\mathbf{M}_3$ satisfont entre eux exactement aux mêmes relations de commutation. Ainsi les opérateurs $\mathbf{V}^2$, $\mathbf{N}^2$ et $\mathbf{M}^2$ ont les mêmes valeurs propres possibles. Les opérateurs $\mathbf{V}^2$, $\mathbf{N}^2$, $\mathbf{M}^2$ ne commutent pas, mais $\mathbf{S}^2$ commute avec tous les trois. $\mathbf{N}^2$ peut être interprété comme l'opérateur correspondant au carré du moment électrique propre résultant du système des électrons, $\mathbf{M}^2$ comme l'opérateur correspondant au carré du moment magnétique propre résultant.

Dans un repère donné on peut donc introduire des nombres quantiques M_+ et M_- caractérisant le couplage des moments magnétiques, définis par les valeurs propres $M_+(M_++1)$ et $M_-(M_-+1)$ des opérateurs $\left(\frac{\vec{\mathbf{S}}+\vec{\mathbf{M}}}{2}\right)^2$ et $\left(\frac{\vec{\mathbf{S}}-\vec{\mathbf{M}}}{2}\right)^2$. Pour les valeurs propres possibles du carré du moment magnétique propre résultant on a

$$\mathbf{M}^2 : \quad 2\{M_+(M_++1)+M_-(M_-+1)\} - S(S+1). \quad (7)$$

On arrive à des conclusions analogues concernant le couplage des moments électriques.

Si dans un repère donné on peut négliger toutes les petites composantes des fonctions d'onde de Dirac des électrons, on a pour l'état Φ du système approximativement $\gamma_4^{(\nu)}\Phi = \Phi$. Pour les états $\gamma_4^{(\nu)}\Phi = \Phi$, les opérateurs $\mathbf{S}_i$ et $\mathbf{M}_i$ sont identiques et l'on a

$$\left(\frac{\vec{\mathbf{S}}+\vec{\mathbf{M}}}{2}\right)^2 : \quad S(S+1), \qquad \left(\frac{\vec{\mathbf{S}}-\vec{\mathbf{M}}}{2}\right)^2 : \quad 0.$$

$$M_+ = S, \qquad M_- = 0, \qquad \mathbf{M}^2 : \quad S(S+1).$$

Mais si les petites composantes des fonctions d'onde d'électron ne sont plus négligeables, alors même dans le cas d'un atome observé d'un repère en mouvement, la valeur de $\mathbf{M}^2$ n'est plus identique à la valeur de $\mathbf{S}^2$ et le couplage plus complexe des moments magnétiques se présente.

Groupe des rotations de l'espace à 5 dimensions. Valeurs propres de $\mathcal{N}^2$ et $\mathcal{M}^2$. — Les valeurs propres des opérateurs invariants relativistes $\mathcal{N}^2$ et $\mathcal{M}^2$ peuvent être déterminées à partir des valeurs propres de l'opérateur également invariant $\mathbf{S}^2+\mathbf{V}^2+\mathcal{N}^2$. $\mathbf{S}^2+\mathbf{V}^2+\mathcal{N}^2$ commute avec les 10 opérateurs $\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_2$, $\mathbf{S}_3$, $\mathbf{V}_1$, $\mathbf{V}_2$, $\mathbf{V}_3$, $\mathbf{N}_1$, $\mathbf{N}_2$, $\mathbf{N}_3$, $\mathbf{N}_4$, lesquels correspondent aux transformations infinitésimales $\mathbf{S}_{ik}$ (i, k = 0, 1, 2, 3, 4,) du groupe des rotations d'un espace à 5 dimensions. Les différentes valeurs propres de $\mathbf{S}^2+\mathbf{V}^2+\mathcal{N}^2$ caractérisent ainsi les représentations irréductibles de ce groupe induites dans l'espace R^f_5.

Une représentation irréductible du groupe des rotations à 5 dimensions peut être caractérisée par les nombres $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq 0$, où λ_1, λ_2 sont des nombres entiers dans le cas de f pair, et des nombres demi-entiers dans le cas de f impair. Les représentations correspondantes ont été étudiées par Lubanski [5] en relation avec la théorie des particules élémentaires à spin. La valeur propre de $\mathbf{S}^2+\mathbf{V}^2+\mathcal{N}^2$ peut être déterminée dans une représentation $r_5(\lambda_1, \lambda_2)$ en calculant sa valeur pour l'élément du plus grand poids de la représentation, et il résulte

$$\mathbf{S}^2+\mathbf{V}^2+\mathcal{N}^2 : \quad \lambda_1(\lambda_1+3)+\lambda_2(\lambda_2+1). \quad (8)$$

En caractérisant une représentation irréductible $r_4(\nu_1, \nu_2)$ du groupe des rotations de l'espace à 4 dimensions par les nombres $\nu_1 = S_1 + S_2$, $\nu_2 = S_1 - S_2$, la représentation $r_5(\lambda_1, \lambda_2)$ contient une seule fois toutes les $r_4(\lambda_1, \lambda_2)$ pour lesquelles $\lambda_1 \geq \nu_1 \geq \lambda_2$, $\lambda_2 \geq \nu_2 \geq -\lambda_2$.

$$r_5(\lambda_1, \lambda_2) = \sum_{\nu_1=\lambda_1}^{\lambda_2} \sum_{\nu_2=-\lambda_2}^{\lambda_2} r_4(\nu_1, \nu_2).$$

La valeur propre de l'opérateur $\mathcal{N}^2$ est donnée,

dans un état appartenant à des représentations $r_3(\lambda_1, \lambda_2)$ et $r_4(\nu_1, \nu_2)$ des groupes de rotation correspondants, par la différence des valeurs propres des opérateurs commutants $\mathbf{S}^2 + \mathbf{V}^2 + \mathcal{N}^2$ et $\mathbf{S}^2 + \mathbf{V}^2$.

$$\mathcal{N}^2 : \quad \lambda_1(\lambda_1 + 3) + \lambda_2(\lambda_2 + 1) - 2\{S_1(S_1 + 1) + S_2(S_2 + 1)\}. \qquad (9)$$

Les opérateurs $\mathcal{M}^2$ et $\mathcal{N}^2$ ne commutent pas, mais $\mathcal{M}^2$ et $\mathbf{S}^2 + \mathbf{V}^2$ commutent. Comme les 10 opérateurs $\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_2$, $\mathbf{S}_3$, $\mathbf{V}_1$, $\mathbf{V}_2$, $\mathbf{V}_3$, $\mathbf{M}_1$, $\mathbf{M}_2$, $\mathbf{M}_3$, $\mathbf{M}_4$ satisfont entre eux aux mêmes relations de commutation que les opérateurs $\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_2$, $\mathbf{S}_3$, $\mathbf{V}_1$, $\mathbf{V}_2$, $\mathbf{V}_3$, $\mathbf{N}_1$, $\mathbf{N}_2$, $\mathbf{N}_3$, $\mathbf{N}_4$ les considérations précédentes s'appliquent, et les valeurs propres possibles de l'opérateur $\mathcal{M}^2$ sont les mêmes que celles de $\mathcal{N}^2$.

Groupe linéaire de l'espace R_4, groupe de symétrie. Valeurs propres de $\mathbf{U}^2$, $\mathbf{W}^2 + \mathcal{N}^2$, $\mathbf{W}^2 + \mathcal{M}^2$.

Les valeurs propres du pseudo-invariant $\mathbf{W}$ sont $\frac{f}{2}$, $\frac{f}{2} - 1$, ..., $-\frac{f}{2}$. $\mathbf{W}$ commute avec $\mathbf{S}^2$ et $\mathbf{S}^2 + \mathbf{V}^2$, mais il ne commute pas avec $\mathcal{N}^2$ et $\mathcal{M}^2$. Tandis que $\mathcal{N}^2$, $\mathcal{M}^2$, $\mathbf{W}^2$ ne commutent pas, $\mathcal{N}^2$ commute avec $\mathbf{W}^2 + \mathcal{M}^2$ et $\mathcal{M}^2$ commute avec $\mathbf{W}^2 + \mathcal{N}^2$. $\mathbf{S}^2 + \mathbf{V}^2$, $\mathcal{N}^2$ et $\mathbf{W}^2 + \mathcal{M}^2$ sont alors, par exemple, trois quantités invariantes relativistes dont les valeurs propres peuvent être données simultanément. Les valeurs propres de $\mathbf{W}^2 + \mathcal{M}^2$ se déduisent de celles de $\mathbf{U}^2$ qui joue un rôle particulièrement important.

$\mathbf{U}^2$ commute avec tous les 15 opérateurs (1) et a une valeur constante pour les différentes représentations irréductibles induites dans l'espace R_4^f du groupe des transformations linéaires de déterminant non-nul de l'espace R_4. Mais selon une relation générale [6], les mêmes représentations irréductibles appartiennent à des représentations irréductibles du groupe symétrique des permutations de f éléments, et les états correspondant à des valeurs différentes de $\mathbf{U}^2$ possèdent ainsi une propriété de symétrie définie par rapport aux permutations des indices d'ondeur. Dans le cas d'un système de particules obéissant au principe d'exclusion, la fonction d'onde du système est antisymétrique par rapport à une permutation simultanée des variables de spineur et des coordonnées, et elle a en fonction des coordonnées la symétrie duale de la symétrie caractérisant la permutation des variables de spineur. On connaît le rôle important de cette propriété de symétrie du point de vue des opérateurs agissant uniquement sur les coordonnées.

Du point de vue de la symétrie, l'opérateur $\mathbf{U}^2$ joue donc le même rôle dans un système d'électrons de Dirac, que l'opérateur $\mathbf{S}^2$ du carré du spin résultant dans la théorie de l'électron de Pauli. Wigner a étudié [3] les propriétés de l'opérateur $\mathbf{U}^2$ dans la théorie du noyau atomique où les quatre variables correspondantes sont les 2×2 variables du spin et du spin isotopique. Dans le cas de l'électron de Pauli, l'opérateur permutant les variables de spin de deux électrons est

$$\mathbf{T}_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\left(1 + \vec{\sigma}^{(\mu)}\vec{\sigma}^{(\nu)}\right) \qquad (10^a)$$

et l'on a la relation

$$\sum_{\mu<\nu} \mathbf{T}_{\mu\nu} = \frac{f^2}{4} - f + \mathbf{S}^2. \qquad (10^b)$$

Dans la théorie de l'électron de Dirac

$$\mathbf{T}_{\mu\nu} = \frac{1}{4}\left(1 + \sum_{\mathbf{A}=1}^{15} \gamma_{\mathbf{A}}^{(\mu)}\gamma_{\mathbf{A}}^{(\nu)}\right), \qquad (11^a)$$

où $\gamma_{\mathbf{A}}$ dénote les matrices hermitiennes de Dirac correspondantes, et l'on a

$$\sum_{\mu<\nu} \mathbf{T}_{\mu\nu} = \frac{f^2}{8} - 2f + \frac{1}{2}\mathbf{U}^2. \qquad (11^b)$$

Comme Wigner l'a montré on a avec (11a),

$$\mathbf{T}_{\mu\nu}^2 = 1 \qquad \text{et} \qquad \mathbf{T}_{\mu\nu}\gamma_{\mathbf{A}}^{(\mu)}\mathbf{T}_{\mu\nu}^{-1} = \gamma_{\mathbf{A}}^{(\nu)}.$$

On peut également remarquer que la relation (11a) est identique à la formule matricielle de Pauli qui est à la base des identités quadratiques entre les densités de valeurs moyennes d'un électron de Dirac. On peut donc déduire de (11a) des identités opératorielles plus générales, qui se simplifient pour des états $\mathbf{T}_{\mu\nu}\Phi = \Phi$ et fournissent pour $\Phi = \psi \times \psi$, $f = 2$ les identités densitaires de Pauli et Kofink [7].

Dans la représentation irréductible du groupe symétrique caractérisée par la partition

$$f_1 \geq f_2 \geq f_3 \geq f_4 \geq 0, \qquad f_1 + f_2 + f_3 + f_4 = f.$$

$\sum_{\mu,\nu} \mathbf{T}_{\mu\nu}$ a une valeur constante

$$\sum_{\mu<\nu} \mathbf{T}_{\mu\nu} = \frac{1}{2}[f_1(f_1 - 1) + f_2(f_2 - 3) + f_3(f_3 - 5) + f_4(f_4 - 7)].$$

En introduisant

$$\left.\begin{aligned} \mu_1 &= \frac{1}{2}(f_1 + f_2 - f_3 - f_4), \\ \mu_2 &= \frac{1}{2}(f_1 - f_2 + f_3 - f_4), \\ \mu_3 &= \frac{1}{2}(f_1 - f_2 - f_3 + f_4), \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

on obtient selon (11b) pour les valeurs propres de l'opérateur $\mathbf{U}^2$

$$\mathbf{U}^2 : \quad \mu_1(\mu_1 + 4) + \mu_2(\mu_2 + 2) + \mu_3^2, \qquad (13)$$

$\mu_1 \geq \mu_2 \geq \mu_3$, $\mu_2 + \mu_3 \geq 0$ sont des nombres entiers ou demi-entiers.

Pour les valeurs propres de l'opérateur $\mathbf{W}^2 + \mathcal{M}^3$

on obtient par (13) et (8)

$$\mathbf{W}^2 + \mathfrak{M}^2 : \quad \mu_1(\mu_1+4)+\mu_2(\mu_2+2)+\mu_3^2 - \lambda_1(\lambda_1+3)-\lambda_2(\lambda_2+1). \qquad (14)$$

L'opérateur $\mathbf{W}^2 + \mathfrak{N}^2$, qui ne commute pas avec $\mathbf{W}^2 + \mathfrak{M}^2$, peut prendre les mêmes valeurs.

Symétrie et couplage de spin. — Dans le cas d'électrons les partitions de symétrie $f = f_1 + f_2$, $f_3 = f_4 = 0$ sont particulièrement importantes. En écrivant

$$f_1 = \frac{1}{2} f + s, \qquad f_2 = \frac{1}{2} f - s, \qquad f_3 = f_4 = 0, \quad (15^a)$$

on a

$$\mu_1 = \frac{1}{2} f, \qquad \mu_2 = \mu_3 = s;$$

$$\mathbf{U}^2 : \quad \frac{1}{2} f \left(\frac{1}{2} f + 4\right) + s(s+2) + s^2 = 2\left\{\frac{f^2}{8} + f + s(s+1)\right\}. \qquad (15^b)$$

En considérant R_4 comme la composition de deux espaces à 2 dimensions, on a avec les opérateurs teurs $\sigma_1^{(\nu)}$, $\sigma_2^{(\nu)}$, $\sigma_3^{(\nu)}$, $\rho_1^{(\nu)}$, $\rho_2^{(\nu)}$, $\rho_3^{(\nu)}$ des deux espaces

$$\mathbf{T}_{\mu\nu} = \frac{1}{4}\left(1 + \vec{\sigma}^{(\mu)}\vec{\sigma}^{(\nu)}\right)\left(1 + \vec{\rho}^{(\mu)}\vec{\rho}^{(\nu)}\right). \qquad (11^{a'})$$

On peut choisir les opérateurs $\rho_i^{(\nu)}$ de façon que la valeur propre $+1$ de $\rho_1^{(\nu)}$ corresponde aux deux grandes composantes de la fonction d'onde du $\nu^{\text{ième}}$ électron. Dans le cas où l'on peut négliger les petites composantes, la partie dominante de la fonction d'onde du système de f électrons négatifs correspond donc à une resprésentation complètement symétrique dans les variables correspondant aux opérateurs ρ_i et la symétrie par rapport aux permutations des quatre variables de spineur est déterminée par la symétrie dans les deux variables de spin. On a donc les partitions (15*a*), et les mêmes classes de symétrie que dans la théorie de l'électron de Pauli. Les valeurs propres (15*b*) de $\mathbf{U}^2$ sont déterminées dans ce cas là avec $s = S$ par les valeurs propres de l'opérateur $\mathbf{S}^2$ du carré du spin résultant. L'opérateur $\mathbf{U}^2$ étant invariant relativiste, la décomposition d'un état en des parties de différentes symétries reste invariante par une transformation de Lorentz, et les autres classes de symétrie ne peuvent jouer un rôle essentiel que dans le cas des particules ayant des grandes vitesses relatives, ou dans un système d'électrons négatifs et positifs.

Groupe des rotations de l'espace à 6 dimensions. — Puisque les 15 opérateurs

$$\mathbf{S}_{ik} \quad (i, k = 0, 1, 2, 3, 4, 5),$$

de (1) satisfont aux relations de commutation des transformations infinitésimales du groupe des rotations de l'espace à 6 dimensions, la réduction de l'anneau correspondant fournit également des représentations irréductibles de ce groupe. Les représentations irréductibles des rotations de l'espace à 6 dimensions peuvent être caractérisées par des nombres entiers ou demi-entiers $\mu_1 \geq \mu_2 \geq \mu_3$, $\mu_2 + \mu_3 \geq 0$ et la formule donnée par Lubanski [5] pour les valeurs propres de $-\sum_{i<k} \mathbf{S}_{ik}^2$ dans le cas du groupe des rotations de l'espace à n dimensions donne, en effet, pour $n = 6$ les valeurs (13).

Les ondeurs d'une propriété de symétrie définie correspondent donc également à une représentation irréductible du groupe des rotations d'un espace à 6 dimensions. Tandis que dans la théorie des particules à spin on se contente, en général, de considérer l'anneau des 10 opérateurs correspondant au groupe des rotations d'un espace à 5 dimensions, on peut voir, que le couplage des variables de spineur n'est caractérisé que par la réduction de l'anneau complet des 15 opérateurs de (1).

Le nombre des dimensions d'une représentaion irréductible, caractérisée par les nombres $\mu_1 \geq \mu_2 \geq \mu_3$, $\mu_2 + \mu_3 \geq 0$, du groupe des rotations de l'espace à 6 dimensions est, selon la formule générale [8],

$$N_6 = \frac{1}{12}(\mu_1 - \mu_2 + 1)(\mu_1 + \mu_2 + 3)(\mu_1 - \mu_3 + 2) \times (\mu_1 + \mu_3 + 2)(\mu_2 - \mu_3 + 1)(\mu_2 + \mu_3 + 1),$$

tandis que le nombre de dimensions d'une représentation irréductible du groupe linéaire [6] de l'espace à 4 dimensions caractérisée par la partition

$$f_1 \geq f_2 \geq f_3 \geq f_4 \geq 0$$

est

$$\mathfrak{N}_4 = \frac{1}{12}(f_1 - f_2 + 1)(f_1 - f_3 + 2)(f_1 - f_4 + 3) \times (f_2 - f_3 + 1)(f_2 - f_4 + 2)(f_3 - f_4 + 1).$$

Selon les relations (12) on voit l'identité des deux expressions.

Manuscrit reçu le 10 juin 1949.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] DE BROGLIE L. — Théorie générale des corpuscules à spin, Paris, 1943.

[2] BABHA H. J. — *Rev. Mod. Phys.*, 1945, **17**, 200.

[3] WIGNER E. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 106, 947.

[4] DIRAC P. A. M. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1936, **155**, 447.

[5] LUBANSKI J. K. — *Physica*, 1942, **9**, 310, 325.

[6] WEYL H. — Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2e éd., Leipzig, 1931; *Math. Zeitschr.*, 1925, **23**, 270.

[7] PAULI W. — *Ann. Inst. H. Poincaré*, 1936, **6**, 109. — O. COSTA DE BEAUREGARD. — *J. de Math.*, 1943, **22**, 85. — PETIAU G. — *J. de Math.*, 1946, **25**, 335.

[8] WEYL H. — *Math. Zeitschr.*, 1926, **24**, 328.

SUR L'ABSORPTION DANS L'ATMOSPHÈRE DE LA COMPOSANTE COSMIQUE RESPONSABLE DES ÉTOILES DANS LES ÉMULSIONS SENSIBLES

Par MICHEL JANNOT et PAULE ALLENO-RAGOUGNOT.

Sommaire. — La mesure des densités d'étoiles à deux altitudes différentes a permis le calcul du libre parcours moyen de la composante cosmique produisant les étoiles. Ce libre parcours a été trouvé égal à 154,5 (+ 27, — 17 g : cm²) en bon accord avec les valeurs déjà trouvées.

1. **Étoiles.** — E. P. George [1] et D. H. Perkins [2] ont déjà calculé le libre parcours moyen de la radiation cosmique responsable des étoiles. (On admet généralement à l'heure actuelle que cette radiation est formée principalement de nucléons, d'une énergie de quelques centaines de MeV.) Le libre parcours λ correspond à la formule classique

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{h}{\lambda}\right),$$

h étant la hauteur d'air en g : cm², I_0 et I les densités d'étoiles aux points séparés par la hauteur h; λ se trouve exprimé en g : cm².

C'est ainsi que E. P. George et D. H. Perkins ont trouvé pour λ une valeur voisine de 150 g : cm².

Nous avons repris cette étude pour tâcher de préciser ce coefficient, en particulier, grâce à l'utilisation de deux lieux d'exposition aussi rapprochés que possible, de manière à éviter tout effet de latitude ou de longitude.

Méthode. — Des plaques Ilford $B_2 + B$, provenant d'un même paquet et reçues aussitôt après leur fabrication furent enfermées verticalement dans de petites boîtes en plexiglass de 3 mm d'épaisseur et transportées rapidement aux lieux d'exposition par M. Morand : Jungfraujoch (3469 m) et Wengen (1257 m) dans l'Oberland Bernois. Abritées sous des toits de bois assez minces, qui ne reçurent que quelques rares et faibles couches de neige pendant la période d'exposition, les plaques restèrent là 100 jours et furent développées avec le plus grand soin dès leur retour au laboratoire.

Le dépouillement fut assez lent, chaque événement étant l'objet d'un examen particulier. C'est ainsi que la difficulté principale dans le comptage des étoiles apparut dans l'indétermination souvent totale entre une étoile à deux branches et la déviation brusque d'une particule isolée. Il nous a paru raisonnable d'éliminer complètement cet événement et de compter seulement les étoiles possédant au moins trois branches. Il y aurait eu possibilité d'introduire dans la statistique les étoiles certaines à deux branches, mais l'arbitraire de ce choix n'aurait pas été compensé par l'amélioration de la statistique : il y a en effet très peu d'étoiles dans ce cas, ainsi que le montrent les courbes de répartition du nombre d'étoiles en fonction du nombre de branches (*fig.* 1 et 2).

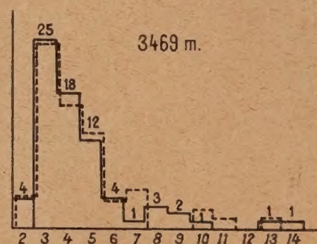


Fig. 1.
En abscisses : nombre de branches.
En ordonnées : nombre d'étoiles.

Il est intéressant de constater la ressemblance des deux courbes; une affinité de rapport 3/2, relative à la seconde, montre en effet leur quasi identité (courbe en pointillé de la figure 1). C'est grâce à cette ressemblance qui doit se poursuivre jusqu'aux étoiles à deux branches, que l'on a le droit d'éliminer ces dernières de la statistique.

De plus, la longueur minimum pour la plus grande branche d'étoiles a été fixée à 55 μ; les étoiles ne satisfaisant pas à cette condition étant rejetées comme contamination radioactive.

Résultats. — Sous ces conditions nous avons obtenu les résultats suivants :

1° 3469 m — 7,40 cm² de plaques furent explorés

et donnèrent 68 étoiles de plus de deux branches, d'où une intensité de 9,20 étoiles par centimtre carré pour 100 jours, ou

$$I_0 = 0{,}0920 \text{ étoiles : cm}^2 : \text{j};$$

2° 1257 m — 52 étoiles de plus de deux branches furent trouvées dans 22,32 cm² de plaques, d'où une densité de 2,33 étoiles par centimètre carré pour 100 jours, ou

$$I = 0{,}0233 \text{ étoiles : cm}^2 : \text{j} \quad (^1).$$

Nous en déduisons le rapport égal à 3,95 et, en considérant $h = 212$ g : cm², il vient

$$\lambda = 154{,}5 \text{ g : cm}^2.$$

Il est intéressant de voir que ce chiffre se rapproche beaucoup de ceux déjà calculés, égaux, comme on l'a vu, à 150 g : cm².

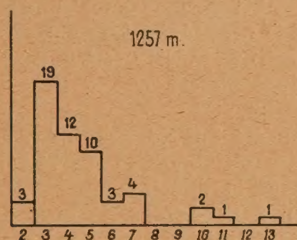


Fig. 2.

En abscisses : nombre de branches.
En ordonnées : nombre d'étoiles.

Voyons maintenant quelles erreurs s'attachent à ce nombre et dans quelles limites il peut être donné avec une bonne certitude.

L'erreur principale consiste dans l'écart statistique qui accompagne le dénombrement des étoiles sur chaque plaque. Elle affecte la valeur du rapport des deux densités d'étoiles

$$\frac{I_0}{I} = f(x, y) = k\frac{y}{x},$$

où $\frac{y}{x}$ est le rapport des deux nombres d'étoiles observés et k un certain coefficient constant et connu.

Si m_x et m_y sont les écarts statistiques sur les nombres d'étoiles, l'écart statistique m_f sur la fonction f est donné par la relation

$$m_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 m_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 m_y^2}.$$

(1) La densité ne peut pas être donnée en unité de volume : l'épaisseur vierge des plaques n'a malheureusement pas été mesurée au moment voulu et il est préférable de ne pas se fier aux chiffres indiqués sur les boîtes par le fabricant.

En admettant que l'écart statistique sur un nombre égale la racine carrée de ce nombre, il vient

$$m_f = k\frac{y}{x}\sqrt{\frac{1}{x}+\frac{1}{y}} = f\sqrt{\frac{1}{x}+\frac{1}{y}},$$

c'est-à-dire, connaissant les trois valeurs

$$f = 3{,}95, \quad y = 68, \quad x = 52, \quad m_f = 0{,}73.$$

Sur le rapport 3,95, il y a donc un écart statistique de 0,73; ou une erreur relative de 18,5 pour 100. Il est heureux que cet écart sur le rapport, paraissant dans le logarithme, perturbe moins fortement la valeur du libre parcours. Les deux bornes du rapport, se situant en effet à 3,22 et 4,68, donnent deux limites pour λ égales respectivement à 181,5 et 137,5. L'écart absolu sur λ se montre ainsi à + 27, — 17; l'erreur relative n'est plus que + 17,5 — 11 pour 100.

Une autre cause d'erreur peut provenir de l'élimination systématique des étoiles à deux branches, noyées parmi les déviations brusques de particules isolées. Toutefois cette cause d'erreur apparaît négligeable d'après les courbes des figures 1 et 2.

En conclusion, le libre parcours moyen égale 154,5 (+ 27, — 17) avec une grande probabilité.

De ce libre parcours $\lambda = 154{,}5$ g : cm², se déduit la section efficace $\sigma = 0{,}155$ (+ 0,017, — 0,027 barn) section moyenne intéressant les noyaux d'azote et d'oxygène. D. H. Perkins [3] a trouvé la valeur proche 0,15 barn pour la section efficace du noyau d'oxygène seul.

La section efficace $\sigma = 0{,}155$ barn obéit-elle à des considérations géométriques simples ? On a tenté déjà d'expliquer cette valeur de la section de choc par sa proportionnalité à la section géométrique des noyaux, elle-même proportionnelle à la masse atomique élevée à la puissance $\frac{2}{3}$. Dans ces conditions nous devrions avoir

$$\frac{\lambda_{\text{Pb}}}{\lambda_{\text{air}}} = \left(\frac{A_1}{A_2}\right)^{\frac{1}{3}} = 2{,}43.$$

Or, l'expérience donne, en admettant la valeur 315 pour le libre parcours dans le plomb

$$\frac{\lambda_{\text{Pb}}}{\lambda_{\text{air}}} = \frac{315}{155} = 2{,}04$$

ou une puissance de $\frac{A^1}{A^2}$ égale à 0,266, c'est-à-dire bien inférieure à 0,333.

2. **Traces isolées.** — Il est intéressant de constater également que le rapport des densités des traces isolées à ces deux altitudes, se situe entre 3,5 et 4 et que leur répartition angulaire présente à la verticale un net maximum. On constate ainsi un lien étroit entre les étoiles et les particules isolées.

Des hypothèses déjà formulées ont donné à ces dernières différentes origines d'ordre local :

1° Choc élastique de neutrons rapides dans les substances hydrogénées avoisinant la plaque.

2° Formation d'étoiles dans les matériaux très proches de l'émulsion.

La première hypothèse doit être maintenue pour une partie des traces. La seconde n'a pas résisté au calcul effectué par Edmont [4]. Elle ne peut expliquer qu'une faible part des traces isolées.

Mais une expérience récente (dissymétrie Est-Ouest des traces isolées observées à des latitudes favorables [5]) a mis en évidence le fait qu'une partie importante de ces particules est en liaison directe avec les rayons cosmiques primaires qui arrivent dans la très haute atmosphère. En admettant alors que les étoiles soient également créées par ce flux de rayons primaires, ou pseudo-primaires, l'égalité approximative des deux coefficients d'absorption indique que ces étoiles sont produites par des particules ayant une énergie moyenne comparable à celle des particules visibles : de quelques dizaines à quelques centaines de MeV.

3. Un phénomène assez remarquable a été découvert sur une des plaques exposées au Jungfraujoch : sur une surface de 0,3 mm², en plus d'une étoile de 18 branches, on aperçoit une trentaine de traces prenant naissance dans la gélatine (*fig.* 3); elles peuvent avoir été créées par des particules neutres (ou des particules trop énergiques pour être visibles) provenant de plusieurs centres distincts, mais il n'est point exclu que ces particules aient leur origine au centre même de l'étoile. Nous avons vérifié que 12 au moins de ces traces ne peuvent pas être dues à des contaminations; les autres ne semblent pas de nature différente : d'une part, leur granulation est identique; d'autre part, on ne voit aucun groupement de traces analogue à ceux que donnent des traces de contamination; enfin

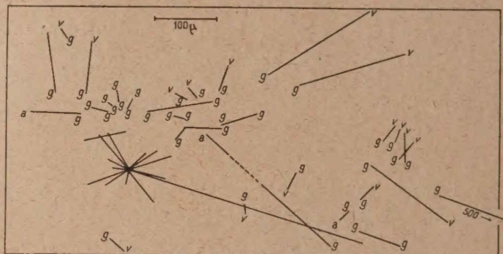


Fig. 3.

il est très rare que des traces isolées de contamination prennent naissance au sein de l'émulsion. Ajoutons que la densité des traces dans cette partie de la plaque est très supérieure à la densité normale sur le reste de la plaque.

Ce travail a été fait au début de l'année 1949, au Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, sous la direction de M. le Professeur Morand, à qui nous devons de nous avoir initiés à la recherche scientifique; il nous a guidés tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de notre vive et respectueuse gratitude.

Nous remercions M. le Docteur Cüer des utiles conseils qu'il nous a donnés, ainsi que M. Desprez pour le soin qu'il apporta au développement des plaques. Nous sommes également reconnaissants envers M. Guerrier de l'excellente mise au point des appareils et envers tous nos collègues, de l'ambiance sympathique qui règne au Laboratoire.

Manuscrit reçu le 25 juillet 1949.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] GEORGE E. P. et JASON A. C. — *Proceedings of the Physical Society*, 1949, A, vol. LXII, 243.

[2] PERKINS D. H. — *Nature*, 1947, **160**, 707-708.

[3] HARDING J. B., LATTIMORE S., LI T. T. et PERKINS D. H. — *Nature*, 1949, **163**, 319-320.

[4] EDMONT Jean. — *J. Phys. et Radium*, 1949, **10**, 22-32.

[5] MORAND Max. — *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **228**, 488-490.

Le Gérant : MAURICE BLONDIN. 134608 IMP. GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1950.